EIN DIDAKTISCHER ANSATZ ZUR GESTALTUNG EINES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN GRUNDPRAKTIKUMS FÜR LEHRAMTSBEZOGENE STUDIENGÄNGE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Erziehungswissenschaften
an der Pädagogischen Hochschule Ruhr in Dortmund

vorgelegt von
WOLF KUNTZSCH
aus Merseburg/Saale

Drucklegung: November 1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538105_0023

EIN DIDAKTISCHER ANSATZ ZUR GESTALTUNG EINES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN GRUNDPRAKTIKUMS FÜR LEHRAMTSBEZOGENE STUDIENGÄNGE

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Erziehungswissenschaften

an der

Pädagogischen Hochschule Ruhr

in Dortmund

vorgelegt von

Wolf Kuntzsch

aus Merseburg/Saale

Drucklegung: November 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. H. Schmidkunz, Pädagogische Hochschule Ruhr

Korreferent: Prof. Dr. A. Kettrup, Gesamthochschule Paderborn

Tag der mündlichen Prüfung: 28. August 1979

Druck: Koffler-Druck, Schwanenstraße 30, 4600 Dortmund 1

Herrn Professor Dr. H. Schmidkunz danke ich für die zahlreichen Hinweise und nützlichen Diskussionen, mit denen er meine Arbeiten unterstützt hat.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. D. Büttner für seine kritischen und hilfreichen Anregungen zur Abfassung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	IV
	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ZEICHEN FÜR NORMSCHLIFFGERÄTE	VII
0.	EINLEITUNG	1
0.1.	Inhalt	1
0.2.	Ausgangssituation	2
0.3.	Ziele	3
1.	ZUR DIDAKTISCHEN KONZEPTION EINES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN PRAKTIKUMS	4
1.1.	Verschiedene Ansatzmöglichkeiten	4
1.2.	Der objekt-bezogene Ansatz	6
1.3.	Salicylsäure und einige ihrer Derivate als Untersuchungsobjekte in einem Praktikum	8
1.4.	Besondere Aspekte einer lehramtsbezogenen Ausbildung in der physikalischen Chemie	12
1.4.1.	Der gesamt-chemische Aspekt	12
1.4.2.	Die didaktische Reduktion der Versuche	15
1.5.	Einordnung in die Ausbildung für das Lehramt der Sekundarstufe I	16
2.	BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHUNGSOBJEKTE	18
2.1.	Salicylsäure	18
2.2.	Acetylsalicylsäure	23
2.3.	Salicylsäuremethylester	24
2.4.	Salicylsäure und ihre Derivate als Heilmittel	26
3.	EIN PHYSIKALISCH-CHEMISCHES PRAKTIKUM IN LEHRAMTS-BEZOGENEN STUDIENGÄNGEN	29
3.1.	Über die Auswahl der Versuche und ihre Durchführung sowie über die Form der Versuchsanleitungen	29
3.2.	Die Anordnung der Versuche im Praktikum	33
3.3.	Das theoretische und praktische Basiswissen	41

4.	PHYSIKALISCH-CHEMISCHES PRAKTIKUM	42
4.1.	Darstellung der Salicylsäure	42
4.2.	Reinigung der Salicylsäure durch Zonenschmelze	47
4.3.	Darstellung der Acetylsalicylsäure	50
4.4.	Reinigung der Acetylsalicylsäure durch Umkristallisieren	54
4.5.	Chromatographische Untersuchungen	57
4.6.	Schmelzpunktbestimmung	66
4.7.	Bestimmung der molaren Masse nach der Siedemethode	70
4.8.	Bestimmung der Dissoziationskonstanten durch potentiometrische Titration	78
4.9.	Bestimmung der Neutralisationsenthalpie	84
4.10.	Konduktometrische Titration	92
4.11.	Hydrolyse der Acetylsalicylsäure	100
4.12.	Darstellung von Salicylsäuremethylester	109
4.13.	Reinigung eines Stoffes durch Destillation unter vermindertem Druck	113
4.14.	Viskositätsmessungen an Salicylsäuremethylester	119
4.15.	Messung der Oberflächenspannung von Salicylsäure-methylester	125
4.16.	Dampfdruckkurve des Salicylsäuremethylesters	130
4.17.	Infrarotspektroskopie	136
4.18.	Darstellung eines Azofarbstoffes	146
4.19.	Darstellung eines Kunstharzes	153
4.20.	Hemmung der alkoholischen Gärung	160
5.	PHYSIKALISCH-CHEMISCHES SCHULVERSUCHSPRAKTIKUM	164
5.1.	Zonenschmelze	164
5.2.	Darstellung der Acetylsalicylsäure	166
5.3.	Umkristallisieren	168
5.4.	Chromatographie	169
5.5.	Schmelzpunktbestimmung	171
5.6.	Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	173
5.7.	Potentiometrische Titration	175
5.8.	Neutralisationswärme	177
5.9.	Leitfähigkeitstitration	179
5.10.	Zerfall der Acetylsalicylsäure	181

5.11.	Darstellung von Salicylsäuremethylester	183
5.12.	Destillation	185
5.13.	Viskosität	186
5.14.	Oberflächenspannung	188
5.15.	Siedepunktskurve	190
5.16.	Kolorimetrie	192
5.17.	Darstellung eines Azofarbstoffes	194
5.18.	Darstellung eines Kunstharzes	196
5.19.	Hemmung von Gärungsprozessen	197
6.	ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	199
	LITERATURVERZEICHNIS	202
	VERWENDETE LITERATUR, TABELLEN- UND NACHSCHLAGEWERKE - NICHT ZITIERT -	206
	DEN PRAKTIKANTEN EMPFOHLENE LITERATUR	209
	LEBENSLAUF	210

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

a	Aktivität
A	Fläche
c	Konzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Wärmekapazität
C	Widerstandskapazität
d	Schichtdicke
E	Energie
E	Extinktion
$E_{m,lg}$	molare Siedepunktserhöhung
$E_{m,sl}$	molare Gefrierpunktserniedrigung
f	Aktivitätskoeffizient
F	Kraft
g_n	Erdbeschleunigung
h	Planck´sches Wirkungsquantum
h	Höhe
H	Enthalpie
I	Lichtintensität
I	Stromstärke
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k	effektiver Verteilungskoeffizient
K	Gleichgewichtskonstante
K	Nernst´scher Verteilungskoeffizient
l	Länge
m	Masse, Atommasse
m	Steigung einer Geraden
M	molare Masse
n	Stoffmenge
N_A	Avogadro-Konstante
p	Druck
q	Querschnitt
Q	Reaktionswärme, ausgetauschte Wärme

r	Radius
R	Widerstand
R_f	R_f-Wert
R_m	universelle Gaskonstante
t	Zeit
t_R	Retentionszeit
T	Temperatur
u	Strömungsgeschwindigkeit
U	innere Energie
U	Spannung
v	Reaktionsgeschwindigkeit
V	Volumen
V_R	Retentionsvolumen
w	Volumenarbeit, elektrische Arbeit
x	Stoffmengenanteil
z^*	Äquivalentzahl
Δ	Änderung der betreffenden Größe
ε	Extinktionskoeffizient
η	Viskosität
$\varkappa$	spezifische Leitfähigkeit
λ	Ionenleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
Λ	Leitfähigkeit
ν	Frequenz
ρ	Dichte
ρ	spezifischer Widerstand
σ	Oberflächenspannung
τ	Halbwertszeit

Indices

s	im festen Zustand
l	im flüssigen Zustand
g	im gasförmigen Zustand
sl	am Schmelzpunkt, Schmelz...
lg	am Siedepunkt, Verdampfungs...
i	Stoff i
L	Lösung
m	molar
t	zum Zeitpunkt t=t
o	reines Lösungsmittel
0	zum Zeitpunkt t=0
1, 2, ...	Stoff 1, Stoff 2, ...
λ	bei der Wellenlänge λ

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ZEICHEN FÜR NORMSCHLIFFGERÄTE

Zur Abbildung von Apparaturen, die aus Normschliffteilen zusammengesetzt sind, werden in der vorliegenden Arbeit Symbole verwendet, die denen der Experimentierkartei zum Normalschliff-Halb-Mikro-Baussatz MC 68 der Schott-Geräte GmbH, bearbeitet von K.H. CUNY, entsprechen (CUNY, K.H., 1969, vergleiche dazu auch KETTRUP, A., 1975).

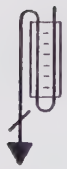
Rundkolben (Zweihals- und Dreihalskolben entsprechend)

Heizpilz

Heizhaube

LiebigKühler

DimrothKühler



Manometer

Thermometer

Siedekapillare

Gaseinleitungsrohr

Claisenaufsatz

Abzweigstück

Vakuumvorstoß gebogen

Hohlstopfen gerade

Verschlußstopfen

0. EINLEITUNG

0.1. Inhalt

Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit ist ein Praktikum der physikalischen Chemie, das aus der Konzeption einer Ausbildung von Lehramtsstudenten der Sekundarstufe I entstanden ist. Dieses Praktikum behandelt vorwiegend Themen aus der physikalischen Chemie, wobei es darauf ankommt, sowohl eine Verknüpfung der einzelnen Teildisziplinen dieses Teilgebietes der Chemie vorzunehmen, als auch darüberhinaus die anderen chemischen Disziplinen, wie z.B. die organische Chemie und die analytische Chemie, aus didaktischen Gründen mit einzubeziehen.

Nach einer ausführlichen Darlegung der didaktischen Konzeption einer objektbezogenen Praktikumsausbildung, die der Ausarbeitung des Ausbildungsganges zugrunde lag, folgt eine Schilderung der besonders beachteten Aspekte in Bezug auf lehramtsbezogene Studiengänge sowie eine Einordnung in den Ausbildungsplan für das Lehramt der Sekundarstufe I an der Pädagogischen Hochschule Ruhr in Dortmund. Daran schließt sich die Beschreibung der Untersuchungsobjekte an. Die Schwierigkeiten bei der Ausarbeitung der Praktikumsversuche werden ebenso beschrieben, wie die Anlage der Versuchsanleitungen. Es folgt ein ausführlicher Vorschlag über die Anordnung der Versuche in einem Praktikum sowie eine Beschreibung der Erwartungen in Bezug auf die Voraussetzungen, die der Praktikant vorweisen sollte, bevor er diesen Ausbildungsabschnitt bewältigen kann. An diese Abschnitte schließt sich der Teil "Praktikum der physikalischen Chemie" unter besonderer Berücksichtigung einiger Aspekte der organischen und der analytischen Chemie an. Ein Schulversuchspraktikum, das analog zur vorangegangenen praktischen Ausbildung aufgebaut ist und dem angehenden Lehrer mögliche Schulversuche zu den behandelten Themenkreisen vermitteln soll, bildet den Schluß der Ausführungen.

0.2. Ausgangssituation

Für die praktische Ausbildung im Bereich der physikalischen Chemie steht nur eine begrenzte Anzahl von Praktikumsbüchern zur Verfügung, in denen vielleicht 300 bis 400 verschiedene Versuche beschrieben sind, die für die Durchführung von physikalisch-chemischen Praktika zur Verfügung stehen (BELL, J.A., 1967, EUCKEN, A. et al, 1968, FÜRSTERLING, H.-D. et al, 1971, KEMPTER, G. et al, 1973, LIVINGSTON, R. 1966, SHOEMAKER, D.P. et al, 1967, SKULIKIDIS, T., 1964, u.a.). Die Untersuchung dieser Literatur zeigt, daß die Versuche, die in der Regel nach thematischen Gesichtspunkten (Thermodynamik, Elektrochemie, Kinetik, Struktur der Materie) geordnet sind, durchaus geeignet sind, dem Studierenden die theoretisch abgehandelten Grundzüge der physikalischen Chemie durch experimentelle Anwendungen transparent und vertraut zu machen. Die Versuchsinhalte für die praktische Ausbildung werden in der Regel nach rein fachwissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgewählt und zusammengestellt. Wir wollen diese Verfahrensweise in der Ausbildung angehender Wissenschaftler als fachinhaltlich-orientierten Ansatz bezeichnen.

Für die Ausbildung von Fachlehrern der Chemie, vor allem in der Sekundarstufe II, wird in vielen Fällen eine der vorgesehenen Ausbildungszeit entsprechende Anzahl von Versuchen angeboten, die der Student zu absolvieren hat. Die Inhalte werden dabei so ausgewählt, daß möglichst jeder Teilbereich der physikalischen Chemie in der Praktikumsausbildung vertreten ist, oder es wird so verfahren, daß die Versuchsanleitungen nach den Gesichtspunkten des Schwierigkeitsgrades oder der Einübung zusammengestellt sind (KEMPTER, G. et al, 1973, SKULIKIDIS, T., 1964).

0.3. Ziele

Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines didaktisch konzipierten Praktikums zur Verbesserung des Lernerfolgs, das dem Lehramtsstudenten einen Einblick in wesentliche Sachverhalte sowie in einige der wichtigsten Untersuchungsmethoden der physikalischen Chemie vermittelt, ihm innere Zusammenhänge dieser Disziplin aufzeigt und ihm hilft, diese Zusammenhänge zu verstehen.

Die Frage, warum überhaupt physikalische Chemie in der Lehrerausbildung betrieben werden soll, ist unschwer zu beantworten.

> Man kann die physikalische Chemie als "allgemeine Stofflehre" auffassen. Sie erforscht die Gesetze, die das Verhalten und die Veränderungen beliebiger stofflicher Systeme unter verschiedenen äußeren Bedingungen bestimmen. Sie ist damit grundlegend für alle wissenschaftlichen Fachrichtungen, die es mit speziellen Stoffsystemen zu tun haben, wie z.B. die anorganische und die organische Chemie, die Kolloidchemie, die Biologie, die Geologie usw., aber auch für die Lehre von den Werk- und Arbeitsstoffen beliebiger Art, und damit für die gesamte Technik.
>
> (RIEDEL, L., 1974.17)

> Heute werden zur physikalischen Chemie besonders die Gebiete gerechnet, deren Ziel das Erkennen derjenigen Eigenschaften der Materie ist, die in Verbindung mit stofflichen Umwandlungen und den damit verbundenen energetischen Erscheinungen eine Rolle spielen. Dazu leitet die physikalische Chemie auf einer exakten Grundlage allgemeingültige Beziehungen ab, um gemeinsam mit den anderen Wissenschaften zum Aufbau einer einheitlichen Anschauung vom Wesen der Welt beizutragen, die außerhalb unseres Bewußtseins existiert und erkennbar ist.
>
> (BRDIČKA, R., 1977.XXXII)

Die physikalische Chemie ist somit der Schlüssel zum Verständnis von Chemie und ihre Methoden grundlegend für die Erforschung der wesentlichen Zusammenhänge.

1. ZUR DIDAKTISCHEN KONZEPTION EINES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN PRAKTIKUMS

1.1. Verschiedene Ansatzmöglichkeiten

Der Aufbau klassischer chemischer Praktika zur experimentellen Aus- und Weiterbildung von Chemikern und Chemielehrern resultiert aus den Forderungen und Zielen, die allgemein an diese Ausbildung gestellt werden, und die in der Denkschrift zur Lehrerbildung für den Chemieunterricht auf der Sekundarstufe II der Gesellschaft deutscher Chemiker wie folgt kurz charakterisiert werden.

- Gewinnen einer angemessenen Stoffkenntnis. Dies ist nur im Umgang mit den Substanzen im Praktikum zu erreichen.
- Erlernen und Einüben manueller, praktischer Tätigkeiten als Arbeitstechniken.
- Kennenlernen von grundlegenden Methoden im handelnden Umgang.
- Herstellen einer Beziehung der Experimente zu theoretischen Zusammenhängen.

(GDCh, 1976.43)

Bei der Untersuchung solcher Praktika stößt man auf drei grundsätzliche didaktische Ansätze, die natürlich selten in reiner Form, sondern meist miteinander vermischt oder ineinander übergehend vorhanden sind:

- stofflich-orientierter Ansatz
- prozeß- oder methoden-orientierter Ansatz
- naturgesetz-orientierter Ansatz

In stofflich orientierten Ausbildungsgängen soll der Student vor allem die Stoffe in ihren Eigenschaften kennenlernen, er soll sie

analytisch nachweisen und gegebenenfalls präparativ darstellen können (DANE, E. et al, 1974, JANDER, G. et al, 1970, MÜLLER, G.-D., 1973.Bd.I). In vielen Fällen wird so verfahren, daß typische Sachverhalte an exemplarischen Beispielen aufgezeigt werden.

Exemplarische Vorgehensweise ist auch das typische Merkmal für den prozeß- oder methoden-orientierten Praktikumsansatz. Dieser Ansatz findet sich insbesondere bei der Ausbildung im Bereich der quantitativen Analyse, speziell bei der instrumentellen Analytik, in der präparativen anorganischen und organischen Chemie wie auch in der Biochemie (ANORGANIKUM, Autorenkollektiv, 1973, GATTERMANN, L. et al, 1962, JANDER, G. et al, 1971, JANDER, G. et al, 1973, LUX, H., 1959, MÜLLER, G.-D., 1973.Bd.III, ORGANIKUM, Autorenkollektiv, 1972). Der Praktikant erlernt Methoden chemischen Vorgehens, die es ihm später in Verbindung mit seinem Fachwissen ermöglichen, selbst wissenschaftlich zu arbeiten.

Auch die Ausbildung im Bereich der physikalischen Chemie ist in vielen Fällen methoden-orientiert aufgebaut, wesentlich ist jedoch hier die Erarbeitung von Gesetzmäßigkeiten, die das Verhalten und die Veränderungen der Stoffe bestimmen. Wir wollen diesen Ausbildungsansatz als naturgesetz-orientiert bezeichnen (EUCKEN, A. et al, 1968, FÖRSTERLING, H.-D. et al, 1971, MAHR, C. et al, 1976).

Die Schwierigkeiten, die sich bei den beschriebenen Ansätzen für den Auszubildenden ergeben, liegen darin, daß mit jedem Experiment ein neuer Stoff, neue Methoden und in vielen Fällen aufwendige mathematische Verfahren herangezogen werden müssen, um das Problem adäquat zu lösen. Mit Hilfe geeigneter didaktischer Methoden soll hier versucht werden, diese Schwierigkeiten zu verringern und zu einer Verbesserung der Lernwirksamkeit der praktischen Ausbildung beizutragen.

Im Rahmen der Erarbeitung eines physikalisch-chemischen Praktikums haben wir versucht, einen neuen Ansatz herauszustellen, den wir als objekt-bezogenen oder objekt-orientierten Ansatz bezeichnen wollen. Ist es auch Ziel dieses Ansatzes, Gesetzmäßigkeiten aufzuspüren und Methodenkenntnisse zu vermitteln, so weist er jedoch eine typische Neuerung auf, die ihn von den anderen Ansätzen unterscheidet.

1.2. Der objekt-bezogene Ansatz

Das wesentliche Prinzip des objekt-bezogenen Ansatzes, im Vergleich zu klassischen Praktikumskonzeptionen, ist die Tatsache, daß mit Hilfe einer einzigen Substanz - Untersuchungsobjekt - von vornherein Fäden und Verbindungselemente geknüpft werden, die den Zusammenhang der Praktikumsversuche untereinander herstellen und außerdem den Bezug der Ausbildung zur Umwelt aufzeigen. Die Beachtung derartiger Überlegungen erscheint dann besonders wichtig, wenn eine Anfängerausbildung im tertiären Bereich vorliegt, deren Ziel es ist, in kurzer Zeit wesentliche Lerninhalte zu erarbeiten. Dabei kann es sich um einen lehramtsbezogenen Studiengang oder ganz allgemein um eine Optimierung der Ausbildung im Bereich der physikalischen Chemie handeln.

Es ist im übrigen selbstverständlich, daß es auch in anderen Teilgebieten der Chemie möglich sein sollte, Ausbildungsveranstaltungen zu erarbeiten, die die hier beschriebene Konzeption erfüllen.

Wir gehen davon aus, daß eine einsemestrige Veranstaltung der physikalischen Chemie als Einführung in diese Teildisziplin aufgebaut wird. Da erfahrungsgemäß in einer zu dieser Veranstaltung gehörenden praktischen Ausbildung nur eine begrenzte Anzahl von Versuchen durchgeführt werden kann, verfolgt die Verknüpfung der an sich heterogenen Sachverhalte das Ziel der

besseren Durchschaubarkeit der Ausbildung und der Erhöhung der Lernwirksamkeit. Eine solche Verknüpfung kann z.B. dadurch erfolgen, daß ein und dieselbe chemische Verbindung als Untersuchungsobjekt für die einzelnen Praktikumsaufgaben herangezogen wird. Die Vorteile einer solchen objekt-bezogenen Ausbildung liegen nun darin, daß eine bestimmte Substanz einerseits die einzelnen Aufgaben verbindet und andererseits die Übersichtlichkeit der praktischen Ausbildung, wie auch die Kenntnisse über den Stoff selbst fördert. Die Substanz wird Basis für die Zuordnung der einzelnen in sich abgeschlossenen Praktikumsaufgaben.

Auf der Suche nach einem geeigneten Untersuchungsobjekt wurde zunächst ein Katalog von Kriterien aufgestellt, die dieses Objekt erfüllen müßte, um der beschriebenen didaktischen Konzeption zu genügen.

1. Eine Forderung ist die nach Umwelt- und Gesellschaftsbezug; die Substanz sollte direkte Beziehung zu unserer Lebenswirklichkeit haben, wünschenswert wäre außerdem natürliches Vorkommen. Verbunden mit den bereits genannten didaktischen Kriterien sollte die Verbindung einen gewissen Bekanntheitsgrad aufweisen.

2. Eine weitere wesentliche Forderung ist die vielseitige Einsetzbarkeit und Verwendbarkeit einerseits in den einzelnen Gebieten der physikalischen Chemie (Thermodynamik, Struktur der Materie, chemische und physikalische Kinetik, Elektrochemie) und andererseits in weiteren Bereichen der Chemie, z.B. in der organischen oder in der analytischen Chemie.

3. Die Möglichkeiten des Transfers zumindest einiger Experimente in den Unterricht der Sekundarstufe sollten nicht außer Acht gelassen werden.

4. Schließlich sollte die Substanz leicht und ohne großen Kostenaufwand zu beschaffen sein.

Zusätzlich zu dem Objektbezug der Ausbildung und den damit verbundenen Forderungen wollen wir versuchen, durch eine Strukturierung der Praktikumsausbildung diese für den Studenten einsichtig zu machen. Die Strukturierung wird einerseits durch die Anordnung der Versuche zu einzelnen Gruppen und durch ein bevorzugtes Durchlaufen der Praktikumsaufgaben erreicht.

Eine feste Strukturierung muß auch bei der Ausarbeitung der Versuchsanleitungen beachtet werden. Durch einen einheitlichen Aufbau, der dem Lernprozeß angepaßt ist, soll gewährleistet werden, daß sich der Lernende schnell und sicher in seine Problemsituation einarbeiten kann. Besonders der Theorieteil der Versuchsanleitungen sollte so aufgebaut sein, daß mathematische Zusammenhänge entweder leicht durchschaubar und nachvollziehbar abgeleitet werden oder ein funktionaler Zusammenhang bestimmter Größen als Ausgangspunkt der Betrachtungen als gegeben angenommen wird.

1.3. Salicylsäure und einige ihrer Derivate als Untersuchungsobjekte in einem Praktikum

Die Suche nach einem solchen Untersuchungsgegenstand führte 1976 zur Salicylsäure und den beiden Estern Acetylsalicylsäure und Salicylsäuremethylester. Die Hinzunahme vor allem des Methylesters erwies sich als unerläßlich, da ein Teil der Praktikumsversuche nur mit unter Normalbedingungen flüssigen Stoffen durchzuführen ist. Im Übrigen ergaben sich die gewählten Derivate wegen ihrer einfachen Darstellungsmöglichkeiten auch unter Laborbedingungen von selbst, da ohnehin präparative Aspekte in das Praktikum aufgenommen werden sollten.

Salicylsäure und die genannten Derivate erfüllen die gestellten Forderungen nahezu ideal:

- freie und glycosidisch gebundene Salicylsäure sowie einige ihrer Derivate kommen zumindest in kleinen Mengen häufig in der Pflanzenwelt vor. Salicylsäuremethylester z.B. ist Hauptbestandteil und Geruchsträger im Gaultheria- oder Wintergrünöl.

- Salicylsäure und vor allem das Derivat Acetylsalicylsäure finden als Arzneimittel vielfältige Anwendung. Die Salicylsäure wird mit ihrer antirheumatischen, schmerzlindernden und entzündungshemmenden Wirkung überwiegend äußerlich bei Muskel- und Gelenkentzündungen und -rheumatismus sowie bei Gicht und Neuralgien erfolgreich angewendet. Auch der Methylester kommt bei derartigen Indikationen in Präparaten oft zur Anwendung.

  Als Medikament weitaus bekannter ist jedoch die Acetylsalicylsäure, die als ASPIRIN® "in aller Munde" ist, und daher an dieser Stelle nicht näher beschrieben werden muß. Außerdem ist sie in unzähligen anderen medizinischen Präparaten enthalten und hat in neuerer Zeit auch als prophylaktisches Mittel gegen Thrombosen Bedeutung gewonnen (FLÖHL, R., 1974, 1975).

- Neben ihrer pharmazeutischen Verwendung wird Salicylsäure vor allem zur Herstellung von Azofarbstoffen (Alizaringelb GG, Chrysamin G, Diaminechtrot F u.a.) herangezogen. Um 1910 wurden sogar mit Erfolg Kunstharze auf Salicylsäurebasis erzeugt (Phenol-Salicylsäure-Formaldehyd-Harze).

- Durch den Einsatz von Salicylsäure und ihren Derivaten läßt sich ein breites Feld theoretischer Probleme und experimenteller Methoden der Chemie eingehend und fruchtbar behandeln.

- Die Darstellung von Acetylsalicylsäure und Salicylsäuremethylester ist einfach und kann exemplarisch für präparative Methoden auch in der Sekundarstufe eingesetzt werden.

- Salicylsäure ist preiswert und leicht zu beschaffen.

In der geschilderten Weise erfüllt die gewählte Substanz mit ihren Abkömmlingen die Forderungen, die an ein auszuwählendes Untersuchungsobjekt gestellt wurden.

Abbildung 1.3.1. (S.11) zeigt dieses Untersuchungsobjekt im Zusammenhang mit den behandelten Themenbereichen aus der physikalischen und der organischen Chemie. Im Mittelpunkt steht die Salicylsäure, an der bereits eine große Zahl von Versuchen durchgeführt wird. Mit Hilfe der Derivate Acetylsalicylsäure und Salicylsäuremethylester, die außerdem von den Praktikumsteilnehmern selbst dargestellt werden, können weitere Themenbereiche abgedeckt werden.

Besondere Aktualität erlangt die Auswahl der Untersuchungobjekte dadurch, daß die Acetylsalicylsäure bereits mehrfach im Zusammenhang mit der vorwiegend analytischen Untersuchung von Arzneimitteln Gegenstand fachdidaktischer Ausarbeitungen war (BROWN, D.B. et al, 1973, KERN, H., 1978, LIEBENOW, K.-J., 1978, LIEBENOW, K.-J. et al, 1978, SICH, K., 1973.92-104). Gerade in diesem Umstand ist eine Bestätigung für die Auswahl nach den Gesichtspunkten Umwelt- und Gesellschaftsbezug und Bekanntheitsgrad zu sehen.

Erläuterung zu Abbildung 1.3.1. (S.11):

——► Darstellung eines Untersuchungsobjektes oder präparativer Versuch

——— Untersuchung eines der Untersuchungsobjekte

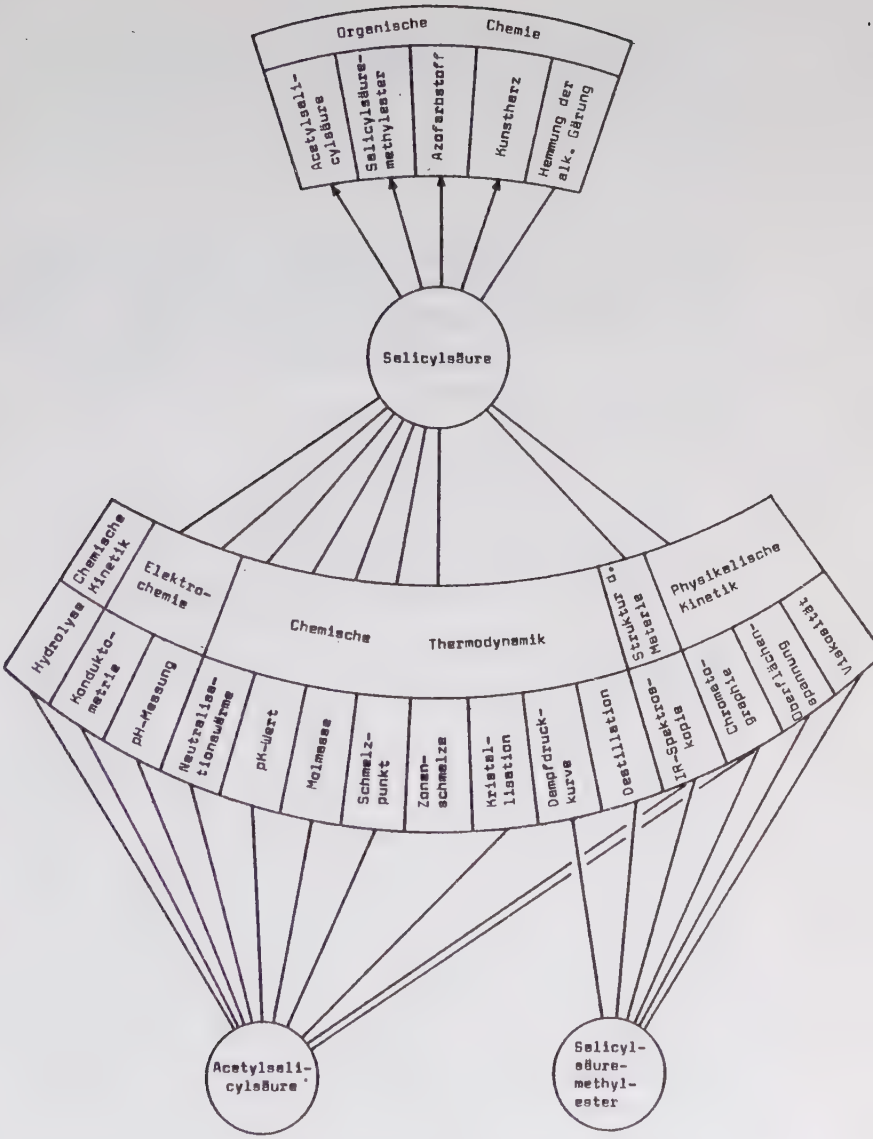


Abb. 1.3.1. Didaktische Konzeption einer objekt-bezogenen Praktikumsausbildung im Bereich der physikalischen Chemie

1.4. Besondere Aspekte einer lehramtsbezogenen Ausbildung in der physikalischen Chemie

1.4.1. Der gesamt-chemische Aspekt

In diesem Grundpraktikum der physikalischen Chemie, das dem Studenten einen Einblick in die wesentlichen Sachverhalte und in die wichtigsten Untersuchungsmethoden dieser Disziplin vermitteln soll, sind auch einige Experimente aufgenommen, die nicht zur physikalischen Chemie gehören.

1. Die Darstellung der Salicylsäure
2. Die Gewinnung der Acetylsalicylsäure
3. Die Darstellung des Salicylsäuremethylesters
4. Kunstharzgewinnung mit Salicylsäure
5. Hemmung der alkoholischen Gärung durch Natriumsalicylat

Mit der Einbeziehung dieser Versuche soll zwei wichtigen didaktischen Prinzipien Rechnung getragen werden. Diese sehr anschaulichen Experimente erhöhen während des Praktikums die Motivation sehr stark, während die Belastung durch die zugehörige Theorie dieser Reaktionen im Vergleich zu physikalisch-chemischen Verfahren gering ist. Durch die Tatsache, daß die Studenten die Stoffe selbst herstellen, die Gegenstand der physikalisch-chemischen Untersuchungen sind, wird ein gewisses Verständnis und eine Beziehung zu diesen Stoffen vermittelt. Erfahrungsgemäß werden diese Reaktionen von den Praktikanten nach typischen Untersuchungen in der physikalischen Chemie gerne und mit Freude aufgenommen. Im Anschluß daran wenden sie sich den eigentlichen Untersuchungen wieder mit größerem Interesse zu und die Ausbildung wird insgesamt vielfältiger, abwechslungsreicher und interessanter.

Außerdem werden Erkenntnisse aus anderen Bereichen der Chemie gewonnen oder aufgefrischt und vertieft, die zur Festigung, zur Verknüpfung von Lerninhalten und zur Überführung von Lernzielen in das Langzeitgedächtnis beitragen. Das neu erworbene Wissen wird beziehungsreicher.

Insgesamt liegt in dem Beschriebenen auch eine gewisse Auflockerung, die die klassische Einteilung der Ausbildung in die vier großen Teilgebiete anorganische, analytische, physikalische und organische Chemie zu durchbrechen sucht.

Im einzelnen werden folgende Themen bzw. Teilgebiete der physikalischen Chemie behandelt (vergleiche auch Abbildung 1.3.1.):

- Chemische Thermodynamik
- Elektrochemie
- Chemische Kinetik
- Physikalische Kinetik
- Struktur der Materie

Wie Abbildung 1.3.1. gibt auch Abbildung 1.4.1. ein vollständiges Bild einerseits der behandelten Einzelthemen und andererseits in groben Zügen über den chronologischen Ablauf der Ausbildung (siehe besonders Kapitel 3.2.). Es wird hier auch verständlich, wie sich die präparativen Teile nahtlos in das Gefüge der physikalisch-chemischen Versuche einbauen.

Erläuterungen zu Abbildung 1.4.1. (S. 14):

——→ Darstellung eines Untersuchungsobjektes oder präparativer Versuch

Eingerahmt unter dem Untersuchungsobjekt stehen die Themen der jeweils durchzuführenden Untersuchungen.

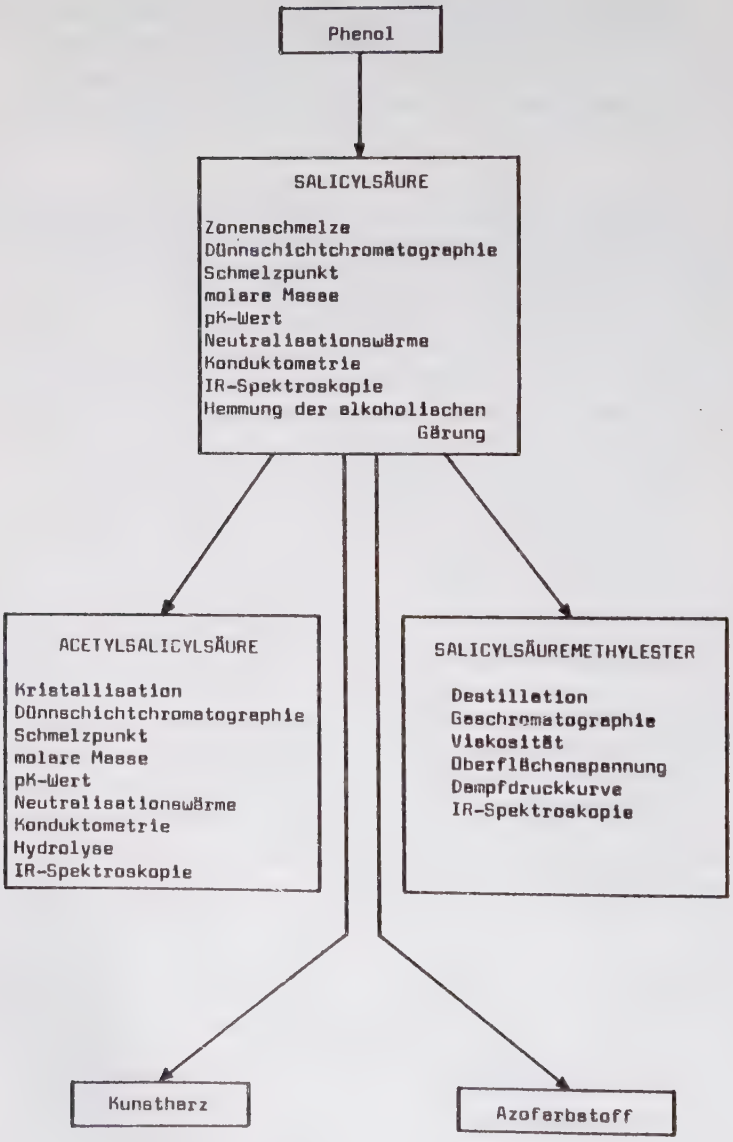


Abb. 1.4.1. Inhalt und Verlauf einer objekt-bezogenen Unterweisung in der physikalischen Chemie

1.4.2. Die didaktische Reduktion der Versuche

Im Anschluß an die fachlich-chemische Ausbildung unter den beschriebenen didaktischen Gesichtspunkten erhält der Student die Möglichkeit, die bereits behandelten Versuche und Themen didaktisch reduziert und elementarisiert erneut kennenzulernen. Es soll nicht die Aufgabe dieses Praktikumsabschnittes sein, einen zusammenhängenden Kurs zur physikalischen Chemie in der Schule zu formulieren, vielmehr soll der zukünftige Lehrer auf diese Weise mit einer Anzahl von Versuche bekannt gemacht werden, die er in sein Repertoire an Schulversuchen aufnehmen kann. Es wäre jedoch denkbar, daß diese Zusammenstellung Ausgangspunkt für die Konstruktion eines physikalisch-chemischen Schülerpraktikums sein könnte. In dieser Ausbildungsphase wird außerdem die Fähigkeit gefördert, "selbst Experimente für den Unterricht zu planen und auszuführen ..." (GDCh, 1976.42) und komplizierte Versuche, die nicht für die Schule geeignet sind oder aus technischen Gründen nicht einmal realisiert werden können, aufzuarbeiten und in einfache Demonstrationsexperimente oder Schülerversuche umzuwandeln.

Bei der Ausarbeitung dieses Vorschriftenteiles ist besonders darauf geachtet worden, daß die "schwarzen Kästen" der Meßgeräte und komplizierte Apparaturen, wie sie nicht nur in der physikalischen Chemie oft genug zur Anwendung kommen, durch einfache, leicht durchschaubare Apparate und Operationen ersetzt werden. Zwar geht dadurch in manchen Fällen die Möglichkeit verloren, Sachverhalte wissenschaftlich quantitativ darzustellen, es gilt jedoch hier abzuwägen, ob die Darstellung eines Phänomens mit Hilfe einfacher Untersuchungsmethoden nicht einen größeren Lernerfolg bewirkt, als die Behandlung unter Verwendung eines subtilen Meßgerätes, das zwar exakte Zahlenwerte liefert, ansonsten aber den Einblick in die Zusammenhänge versperrt.

WAGENSCHEIN spricht in diesem Zusammenhang von der verfremdenden Apparatur, einer Versuchsanordnung komplizierterer Art, die ein Naturgesetz einfangen soll (WAGENSCHEIN, M., 1977.47).

1.5. Einordnung in die Ausbildung für das Lehramt der Sekundarstufe I

Zu den Aufgaben eines Studienganges für das Lehramt im Fach Chemie gehört es, "einen kompetenten und verantwortungsbewußten Chemielehrer heranzubilden, der den Chemieunterricht in der Sekundarstufe I selbstständig planen, durchführen und dessen Ergebnisse überprüfen, auswerten und interpretieren kann." (Vorläufige Studienordnung Chemie an der Pädagogischen Hochschule Ruhr für die Lehrer der Sekundarstufe I, 1978). Im Verlauf seines Studiums soll der Student unter anderem Grundwissen in der Fachwissenschaft erwerben, die wichtigsten Grundgesetze aus den Teilgebieten der Chemie kennenlernen und erlernen, Experimente zu Unterrichtseinheiten auszuwählen und sie in den Unterrichtsverlauf einzubauen. Fachinhaltliche wie fachdidaktische Aspekte sollen in eng verzahnter Form in der Ausbildung enthalten sein (ebd.). Für die Ausbildung der praktischen Fertigkeiten für Unterrichtsexperimente fordert die bereits zitierte Denkschrift zur Lehrerbildung für den Chemieunterricht auf der Sekundarstufe II:

> Die für das Experimentieren im Chemieunterricht nötigen Geräte und Arbeitstechniken sollte der Student soweit wie möglich schon an der Hochschule kennenlernen. In Praktika, die vorwiegend der fachwissenschaftlichen Grundausbildung dienen, kann nur ein Teil der für diesen Bereich notwendigen Erfahrungen erworben werden. Es sind deshalb Praktika erforderlich, in denen Experimente zu wesentlichen Fragestellungen des Chemieunterrichts mit solchen Geräten durchgeführt werden, die für Demonstrations- und Schülerexperimente besonders geeignet sind.
>
> (GDCh, 1976.47)

Diese für die Chemielehrerausbildung der Sekundarstufe II aufgestellten Forderungen lassen sich ohne weiteres für die Ausbildung der Lehrer der Sekundarstufe I übernehmen.

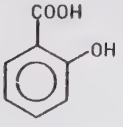
An all diesen hier zum Teil nur auszugsweise wiedergegebenen Zielen der Lehrerausbildung orientiert sich das vorgestellte Praktikum der physikalischen Chemie verbunden mit dem Schulversuchspraktikum. Darüberhinaus ist der erste Teil durchaus für die Grundausbildung der physikalischen Chemie in einem Diplomstudiengang der Chemie oder Chemietechnik sowie für die berufliche Ausbildung von Chemie- bzw. Physiklaboranten geeignet.

Der Studiengang für das Lehramt der Sekundarstufe I an der Pädagogischen Hochschule Ruhr sieht vor, daß die Ausbildung in der physikalischen Chemie im Hauptstudium im Rahmen von Wahlpflichtveranstaltungen angesiedelt ist. In diesen speziellen Zusammenhang hinein wurde das Praktikum zunächst konzipiert und zusammengestellt. Im Verlauf der Arbeiten stellte sich dann heraus, daß das entwickelte Ausbildungskonzept durchaus nicht nur für den eigenen Bereich Gültigkeit haben sollte, sondern auch für die oben genannten Ausbildungsgänge geeignet erscheint.

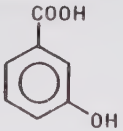
2. BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHUNGSOBJEKTE

2.1. Salicylsäure

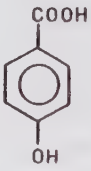
Salicylsäure ist die wichtigste und bekannteste der drei isomeren Hydroxibenzoesäuren, die auch als Phenolcarbonsäuren bezeichnet werden.



o-



m-



p-

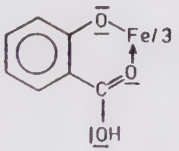
-Hydroxibenzoesäure

Salicylsäure

o-Hydroxibenzoesäure oder Salicylsäure wurde 1838 von R. PIRIA durch Reaktion von Salicylaldehyd mit Alkali zum ersten Mal hergestellt und schließlich durch die 1859 von H. KOLBE entdeckte Darstellungsmethode aus Natriumphenolat und Kohlendioxid einer technischen Herstellung zugänglich gemacht (KOLBE, H., 1860, 1874). Die Nachteile dieser Methode, bei der etwa die Hälfte des Phenolats nicht umgesetzt und als Phenol abdestilliert wird, umgeht die seit 1885 bekannte Variante nach R. SCHMITT durch Umsetzung der beiden Reaktionspartner Natriumphenolat und Kohlendioxid unter Druck (SCHMITT, R., 1885, siehe auch Theorie zu Versuch 4.1.). J. ZELTNER und M. LANDAU stellten die Salicylsäure und andere Phenolcarbonsäuren aus Phenol oder Phenolderivaten mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff in stark alkalischer Lösung dar (ZELTNER, J. et al, 1913), während C. NEUBERG die Umsetzung von Benzoesäure zu Salicylsäure in Anwesenheit von Eisen-(II)-sulfat unter Lichteinwirkung gelang (NEUBERG, C., 1910). Weitere Darstellungsmöglichkeiten sind in der Theorie zu 4.1. beschrieben.

Salicylsäure kristallisiert aus heißem Wasser in feinen weißen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 156 - 159°C und sublimiert unterhalb dieses Bereiches unzersetzt, während sie oberhalb dieser Temperaturen in Phenol und Kohlendioxid zerfällt. Sie löst sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol, Äther, Aceton und Chloroform, schlechter in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, wenig in kaltem Wasser (1 : 500) und ist als mittelstarke Säure mit einem pK-Wert von 2.98 wesentlich stärker dissoziiert als z.B. Essigsäure (pK = 4.75) oder Benzoesäure (pK = 4.21). Dies ist auf die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff der Carbonylgruppe und dem Wasserstoff der phenolischen OH-Gruppe zurückzuführen. Diese Chelatbildung erhöht die Acidität des Säureprotons und bedingt die Stärke der Salicylsäure im Verhältnis zu den beiden anderen Hydroxibenzoesäuren.

Zu den bekanntesten Nachweisreaktionen gehört die Farbreaktion der Salicylsäure mit Eisen-(III)-Salzen in wässriger oder alkoholischer Lösung. Es bildet sich ein intensiv violett gefärbter Komplex des Metalls mit drei Salicylsäuremolekülen aus, dessen Farbe auch noch in stark verdünnten Lösungen erkennbar ist.

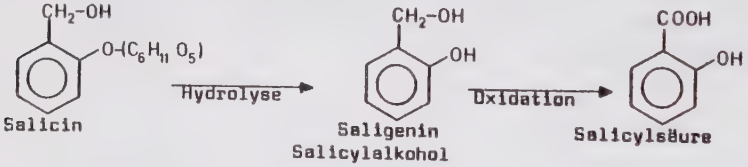


(BEYER, H., 1978.477)

Auf diese Weise läßt sich die Salicylsäure auch colorimetrisch bestimmen (PINKNEY, J.N., 1976, s. Versuch 5.16.). Mit Kupfersulfat entstehen grüne Färbungen, die jedoch in stärker sauren oder alkalischen Bereichen verschwinden. Ein weiterer empfindlicher Nachweis, der auch allgemein bei Phenolen angewendet werden kann, ist die Azokupplung mit diazotiertem p-Nitroanilin (MERCK, o.J. 136 ff.). Auch die Reaktion mit Methanol zu

Salicylsäuremethylester mit seinem charakteristischen Geruch kann zur Identifizierung herangezogen werden.

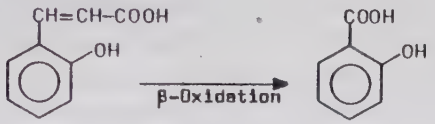
Drogen, die Salicylsäure oder ihre Derivate enthalten, wurden schon im Altertum wegen ihrer antirheumatischen und schmerzlindernden Eigenschaften angewendet. Besonders die Rinden und in geringeren Mengen die Blätter bestimmter Weidenarten (Salicaae, Salix = Weide) enthalten in Anteilen bis zu 7 % das β-Glycosid Salicin, das 1830 zum ersten Mal isoliert wurde. Salicin ist die Verbindung von Saligenin und D-Glucose, die durch Hydrolyse im Körper aufgespalten werden kann, Saligenin wird dann weiter zur Salicylsäure oxydiert (STEINEGGER, E. et al, 1972.117-8, EHRHART, G. et al, 1972.Bd.1.141)



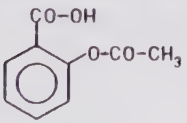
Eine große Zahl weiterer Pflanzen enthält Salicylsäure oder vor allem die Derivate Salicylsäuremethylester, Salicylaldehyd oder Salicylalkohol,meist gebunden an Zucker als Glycosid. Der Nachweis oder die Isolierung erfolgte in vielen Fällen aus Ölen, die durch Extraktion oder Wasserdampfdestillation der entsprechenden Pflanzenteile, wie Wurzeln (Spiraewurzel), Rinde (Weide, Birke), Blätter (Veilchen), Blüten (Goldlack), Früchte (Sternanis) oder Samen (Wurmsamen) gewonnen werden (GILDEMEISTER, E. et al, 1966. Bd.3d.550-64). Freie Salicylsäure ist oft nur in geringen Mengen vertreten.

Salicylsäure und ihre Derivate sind Produkte des Sekundärstoffwechsels im pflanzlichen Organismus, Stoffe, die nicht unbedingt zur Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge notwendig sind, und die damit gleichsam als Stoffwechselfehlleistungen bezeichnet werden können. Derartige Sekundärstoffe sind von allem in höheren Pflanzen, Pilzen und Bakterien weit verbreitet. Die Phenolcarbonsäuren

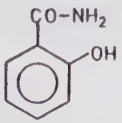
entstehen im Organismus durch β-Oxidation aus dem entsprechenden Phenylpropankörper, so die Salicylsäure aus o-Hydroxizimtsäure (TEUSCHER, E., 1970.T.I.108f.122f.).



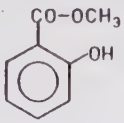
Salicylsäure findet heute vor allem Verwendung in der Arzneimittel- und Farbstoffherstellung. Zu den bekanntesten Arzneimitteln gehören neben der Säure selbst die Acetylsalicylsäure (I), Salicylamid (II), Salicylsäuremethylester (III), Salicylsäurephenylester (IV) und die p-Aminosalicylsäure (V), deren Wirkungsweisen später noch erläutert werden.



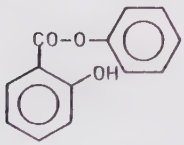
I



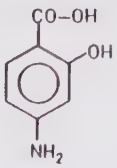
II



III



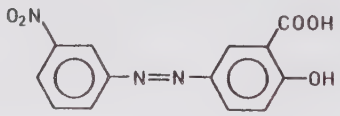
IV



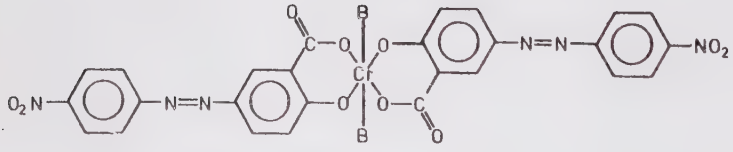
V

BÜCHI schreibt über die Entwicklung der Arzneimittel auf Salicylsäurebasis folgendes: "... Salicylsäure, eines der ersten Resultate einer sich rasch entwickelnden technischen Chemie, wurde bereits zwei Jahre später als Antipyretikum in die Therapie eingeführt und war der Ausgangspunkt zur Herstellung weiterer wichtiger Arzneistoffe, ..." (BÜCHI, J., 1963.56).

Da das Phenolderivat Salicylsäure als Kupplungkomponente für Azokupplungen in Frage kommt, ist es Bestandteil vieler Farbstoffe und damit Grundstoff für die Herstellung vieler solcher Substanzen. Auf Grund ihrer Eigenschaft zur Chelatbildung wird Salicylsäure z.B. seit 1887 zur Herstellung von Metallkomplexazofarbstoffen herangezogen, die sich durch besondere Licht- und Waschechtheit auszeichnen. Neben Alizaringelb GG, das der erste metallisierbare Farbstoff auf Salicylsäurebasis war, seien hier noch einige andere Farbstoffe angeführt (ZOLLINGER, H., 1958.180).

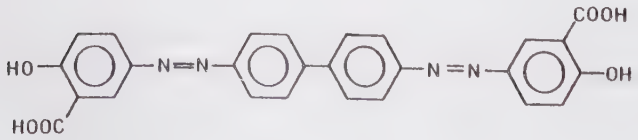


Alizaringelb GG

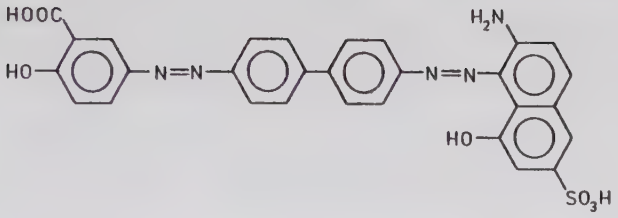


(B = $-NH_2$, $-OH$, auch H_2O)

Alizaringelb R als Chromkomplex (ebd. 185)



Chrysamin G, ein symmetrischer Diazofarbstoff

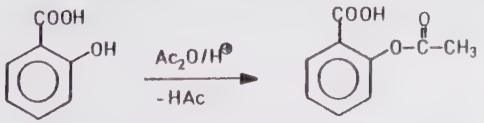


Diaminechtrot F, ein unsymmetrischer Diazofarbstoff (ebd. 178)

Neben den genannten Anwendungen ist die Salicylsäure Ausgangsprodukt zur Herstellung von Estern, die in der Riechstoffindustrie verwendet werden, und von Pimelinsäure, die in der Kunststoffproduktion zur Polyamidherstellung benötigt wird und aus Salicylsäure durch katalytische Hydrierung und anschließende Säurespaltung entsteht (BEYER, H., 1978.287).

2.2. Acetylsalicylsäure

o-Hydroxibenzoesäureacetat, oder kurz Acetylsalicylsäure, gehört zu den wichtigsten Derivaten der Salicylsäure und wird daraus durch Veresterung mit Essigsäureanhydrid hergestellt.



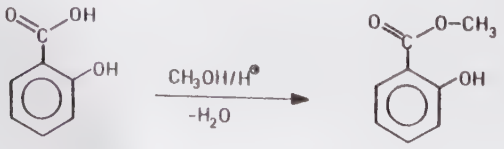
Sie wurde 1898 von F. HOFFMANN bei den Farbenfabriken Bayer dargestellt und ist seit 1899 im Handel.

Acetylsalicylsäure kristallisiert aus heißem Wasser in feinen weißen Nadeln von meist säuerlichem Geruch und einem Schmelzpunkt von 135°C. Sie löst sich in heißem Wasser (1 : 20) und zerfällt in wässriger Lösung merklich in ihre Bestandteile. Alkohole, Äther, Aceton und Chloroform lösen die Säure gut, die mit einem pK-Wert von 3.49 eine schwächere Säure ist, als die Salicylsäure.

Acetylsalicylsäure findet vielfältige Anwendung in den verschiedensten medizinischen Präparaten, deren bekanntester Vertreter, das ASPIRIN®, 500 mg Acetylsalicylsäure in einer Tablette enthält. Weiterhin werden vor allem ihre Magnesium- und Aluminiumsalze zu Schmerzmitteln verarbeitet. Der Tagesverbrauch an Acetylsalicylsäure wurde 1976 in den USA auf etwa 35 Tonnen geschätzt (LEDNICER, D. et al, 1977.109).

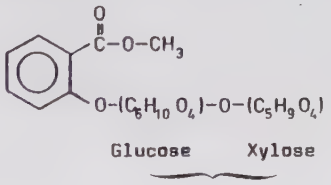
2.3. Salicylsäuremethylester

o-Hydroxibenzoesäuremethylester, oder kurz Salicylsäuremethylester, der zweite Ester, den die Salicylsäure auf Grund ihrer Bifunktionalität zu bilden vermag, entsteht durch Veresterung mit Methanol. Hier wird die Säure in ihrer Eigenschaft als solche verestert, während sie bei der Darstellung der Acetylsalicylsäure als Alkoholkomponente fungiert.



Salicylsäuremethylester ist eine farblose, viskose Flüssigkeit von intensivem Geruch, die bei - 8.6°C erstarrt und bei 223°C siedet. Der Ester löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, jedoch nur geringfügig in Wasser.

Wie bereits beschrieben, ist Salicylsäuremethylester Bestandteil vieler ätherischer Öle. Besonders das amerikanische Wintergrün Gaultheria procumbens L. enthält in seinen Blättern über 2 % eines Glycosides, das den Namen Monotropitosid trägt, wahrscheinlich mit dem Methylsalicylatglycosid Gaultherin identisch ist und ein 2-β-(6-β-xylo)-Glucosid des Salicylsäuremethylesters darstellt.



Monotropitosid

Das sogenannte Wintergrünöl, ein ätherisches Öl, das man durch Wasserdampfdestillation von Gaultheriablättern gewinnen kann, besteht zu 99 % aus Salicylsäuremethylester, der daher auch unter diesem Trivialnamen bekannt ist. Auch das Rindenöl der Betula lenta L. (Birke) enthält 98 % des Esters (GILDEMEISTER, E. et al, 1966.Bd.3d.561, STEINEGGER, E. et al, 1972.118f, TEUSCHER, E., 1970.T.I.124).

Salicylsäuremethylester wird in der Parfümherstellung sowie in Grenzen auch in Medikamenten, vor allem Einreibemitteln zum äußerlichen Gebrauch, verwendet.

2.4. Salicylsäure und ihre Derivate als Heilmittel

Salicylsäure wirkt auf den Organismus schmerzlindernd (analgetisch), fiebersenkend (antipyretisch), entzündungshemmend (antiphlogistisch) und antirheumatisch und wurde daher nach ihrer Entdeckung in dieser Weise als Arzneimittel verwendet. Außerdem wirkt die Säure antimikrobiell und wurde zur Haltbarmachung von Lebensmitteln empfohlen; im Handel ist sie als Konservierungsstoff nicht mehr zugelassen, da sie beim Überhitzen der Nahrungsmittel in Phenol und Kohlendioxid zerfällt. Auf Grund ihres Säurecharakters übt sie eine starke Reizwirkung auf den Magen aus und wird innerlich seit Langem nicht mehr angewendet sondern vor allem durch Acetylsalicylsäure ersetzt. Bei der Behandlung von akutem Gelenkrheumatismus hat Natriumsalicylat noch große Bedeutung, das kaum analgetisch und antipyretisch wirkt.

Besonders wegen ihrer schmerzlindernden und fiebersenkenden Wirkung ist Acetylsalicylsäure in vielen Präparaten allein oder in Kombination mit anderen Stoffen enthalten. Die Nebenwirkungen sind äußerst gering, da die Acetylsalicylsäure zum größten Teil unverändert in das Blut übergeht und erst dort hydrolysiert wird (MØLLER, K.O., 1966.580). Die Sicherheit von Acetylsalicylsäure bei der Anwendung verbunden mit der Tatsache, daß viele Präparate ohne ärztliches Rezept erhältlich sind, macht diesen Stoff zu einem der verbreitetsten Arzneimittel zur Selbstverschreibung ("self-medikation", LEDNICER, D. et al, 1977.109). Die unsachgemäße Verwendung hat jedoch in vielen Fällen schon zu Vergiftungen geführt; es wird als tödliche Dosis eine einmalige Gabe von 10 - 30 g angegeben, ebenfalls 10 - 30 g für Natriumsalicylat und 3 - 12 g für Salicylsäure (EHRHART, G. et al, 1972.143).

Nachdem in neuerer Zeit festgestellt werden konnte, daß die Acetylsalicylsäure die Zusammenballung von Thrombozyten im Blut

unterbindet, wird sie auch zur Thromboseprophylaxe eingesetzt (AUTERHOFF, H., 1971.260, FLÜHL, R., 1974, 1975).

Salicylamid wird anstelle von Acetylsalicylsäure bei Unverträglichkeit empfohlen, während Salicylsäurephenylester wegen seiner bakteriostatischen Wirkung gegen Harnweginfektionen eingesetzt wird. Er zerfällt im Organismus in Salicylsäure und Phenol. Salicylsäuremethylester wird auf Grund seiner Giftigkeit lediglich äußerlich zur Behandlung von Entzündungen und rheumatischen Beschwerden angewendet.

Eine gänzlich andere Wirkung zeigt die p-Aminosalicylsäure (PAS), deren Hemmwirkung auf Tuberkuloseerreger 1946 erkannt wurde. Sie wird bei der chemotherapeutischen Behandlung von Tuberkulose auch in Verbindung mit Streptomycin oder Isonicotinsäurehydrazid verwendet (AUTERHOFF, H. 1971.419).

Zum Schluß seien hier noch einige bekannte Präparate angeführt, die Salicylsäure oder ihre Derivate enthalten. Es ist jeweils die qualitative Zusammensetzung und die Anwendungsmöglichkeit angegeben (nächste Seite).

Tab. 2.4.1. Übersicht über einige Arzneimittel mit Salicylsäure oder Salicylsäurederivaten

Präparat	Zusammensetzung	Anwendung
	- Tabletten -	
ASPIRIN®	Acetylsalicylsäure	Schmerzen
Refagan®	Salicylamid und andere Bestandteile	Grippe, Erkältung
Prontopyrin®	Aluminiumsalz der Acetylsalicylsäure	Schmerzen
Boxazin® S	Acetylsalicylsäure und andere Bestandteile	Schmerzen, Grippe, Erkältung
	- Salben, Bäder und andere Präparate -	
Mobilat®	Salicylsäure	Rheuma, Entzündungen
Mobilisin®	Äthylenglycolmono-salicylsäureester und andere Bestandteile	Rheuma, Entzündungen
Sali-Decoderm®	Salicylsäure und andere Bestandteile	entzündliche Dermatosen
Salhumin-Bad	Salicylsäure und andere Bestandteile	Rheumatismus
Kneipp® Wacholder Ölbad	Wintergrünöl und andere Bestandteile	Muskellockerung, Durchblutung
NUR 1 TROPFEN®	Salicylsäuremethylester und andere Bestandteile	Mundwasser

3. EIN PHYSIKALISCH-CHEMISCHES PRAKTIKUM IN LEHRAMTSBEZOGENEN STUDIENGÄNGEN

3.1. Über die Auswahl der Versuche und ihre Durchführung sowie über die Form der Versuchsanleitungen

Bei der Auswahl der Versuche wurden folgende Punkte besonders bedacht:

1. Es sollte ein möglichst breit gefächertes Angebot von Aufgaben zu den bereits genannten Teilbereichen der physikalischen Chemie vorgelegt werden.

2. Es sollten aus den bereits angeführten Gründen Querverbindungen zur präparativen und analytischen Chemie geknüpft werden.

3. Die Realisation von Laborversuchen zur physikalischen Chemie an dem gewählten Untersuchungsobjekt unterliegt, begründet durch Art und Eigenschaften der Substanz, gewissen Einschränkungen.

Die Punkte 1. und 2. wurden in den vorhergehenden Abschnitten bereits hinreichend erläutert. Wesentliche Schwierigkeiten tauchten bei der Ausarbeitung der Versuche auf Grund der geringen Wasserlöslichkeit der Salicylsäure und der Acetylsalicylsäure auf. Verschiedene Ausführungsvorschriften in wässrigem Medium (potentiometrische Titration, konduktometrische Titration, Kinetik, Neutralisationswärme) mußten dahingehend modifiziert werden, daß zusätzlich Aceton oder Äthanol als Lösungsvermittler für die beiden Säuren eingesetzt wurde.

Unter den genannten Gesichtspunkten entstand die hier vorgelegte Sammlung von Praktikumsvorschriften, die jeweils so angelegt sind, daß je ein Versuch an einem Halbtag (3 bis 4 Stunden)

durchgeführt werden kann. Lediglich ein Teil der präparativen Arbeiten ist in der vorgesehenen Zeit nicht durchführbar. Hier fallen meist noch Operationen an, die mit relativ geringem Zeitaufwand am folgenden Praktikumstag erledigt werden können (Umkristallisieren, Extrahieren, Trocknen, Wägen).

Es erwies sich als sinnvoll, die Laborarbeiten von jeweils zwei Praktikanten gemeinsam als Arbeitsgruppe (Partnerarbeit) durchführen zu lassen, da

a) nur so die Bewältigung der Aufgaben in der vorgesehenen Zeit möglich ist und

b) die Ausbildungskapazität der zum Teil komplizierten Geräte und die ohnehin notwendige intensive Betreuung besser genutzt werden kann.

c) Schließlich wird durch Partnerarbeit die Lerneffektivität erhöht.

Die Versuchsvorschriften sind nach einem bestimmten Schema mit didaktischem Aspekt angelegt, das ein schnelles Verständnis der Praktikumsaufgabe, sowie der dazugehörenden Theorie und Praxis ermöglichen soll. Nach einer knappen Formulierung der Aufgabenstellung, die ein Problembewußtsein entwickeln soll, folgt ein Theorieteil, der die theoretischen Grundlagen des jeweiligen Versuches enthält, also die Voraussetzungen angibt, die zum Verständnis des Experiments erforderlich sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird dabei auf Ableitungen meistens verzichtet. Außerdem beinhaltet dieser Teil alle für eine spätere Auswertung notwendigen Informationen und in vielen Fällen Hinweise auf weitere praktische Nutzanwendungen der vorgestellten Verfahren. Wir halten eine beschränkte Darstellung der Theorie für unbedingt notwendig, wobei jedoch die Bemühung im Vordergrund stand, viele fachlich allgemeinbildende Aspekte mit aufzunehmen und so die besonders für den Lehrer wichtigen Verknüpfungen zur späteren Praxis zu schaffen. Es folgt eine kurze Formulierung des Meß- und Versuchsprinzips, die als Essenz in einem oder zwei Sätzen

den Lösungsweg noch einmal zusammenfaßt. Daran schließt sich die Arbeitsvorschrift an, die alle zur Durchführung der Aufgabe notwendigen Angaben und Hinweise liefert. Die angefügte Liste der Arbeitsmittel enthält im Wesentlichen Teile und Geräte, die nicht zur Ausrüstung eines normalen Laborplatzes gehören, sowie die benötigten Chemikalien. Hierauf folgt zum Teil noch ein Abschnitt, der genaue Anweisungen für die Auswertung der Aufgabe enthält, sofern dies nicht schon im Grundlagenteil geschehen ist. Die Versuchsvorschriften sind insgesamt so angelegt, daß es möglich ist, die Aufgaben ohne Hinzunahme weiterer Literatur zu lösen, es wird jedoch den Praktikanten dringend geraten, die behandelten Themen anhand der angegebenen Literatur nachzuarbeiten.

In groben Zügen wurde hier bereits versucht, die Praktikumsvorschriften im Aufbau den Stufen eines Erkenntnisprozesses in einem forschend-entwickelnden Verfahren anzupassen:

Aufgabenstellung	-	Problemgewinnung
Grundlagen	-	Überlegungen zur Problemlösung
Arbeitsvorschrift	-	Durchführung eines Lösevorschlages
Auswertung	-	Abstraktion und Wissenssicherung

Späteren Untersuchungen muß es vorbehalten bleiben, die Durchführung eines derartigen Praktikums vollends im forschend-entwickelnden Verfahren zu realisieren.

Der Aufbau der Praktikumsvorschriften insbesondere in Bezug auf die Teile Theorie und Arbeitsvorschrift steht in krassem Gegensatz zu einigen neueren Referaten, in denen die Auffassung vertreten wird, daß derartige Skripten möglichst knapp gehalten sein sollten und zum Teil nur Stichworte zur Theorie und in den meisten Fällen lediglich die Aufgabenstellung, verbunden mit einigen Hinweisen, enthalten sollten. Auf diese Weise soll gewährleistet werden, daß der Student eine umfangreiche Vorbereitung völlig allein auf sich gestellt durchführt und die Grundlagen zu den Versuchen sowie die Lösung der Probleme mit der

Literatur erarbeitet (GRAMM, A., 1978). Die Erfahrung zeigt, daß gerade in diesen Fällen häufig nur ein Lehrbuch zur Vorbereitung herangezogen wird, oft wird auch ein spezielles Praktikumsbuch als unerläßlich empfohlen (JÄCKEL, M. et al, 1978, BUSS, B., 1978).

Die Vorschriften zum Schulversuchsteil sind aus pragmatischen, studiengangsbedingten Gründen vollkommen anders aufgebaut. Da das Schulversuchspraktikum als Bestandteil der gesamten Ausbildung geplant ist und parallel oder im Anschluß an das physikalisch-chemische Praktikum durchgeführt werden soll, wurde hier auf Theorie zum Versuch ganz verzichtet. Neben einer Arbeitsanleitung und einer Geräte- und Chemikalienliste für jeden Versuch enthalten die Vorschriften eine grobe Lernzielformulierung, die als Planungshilfe für den zukünftigen Lehrer gedacht ist, der den Versuch in eine Unterrichtseinheit einarbeiten muß. Außerdem liegt ein Auswertungsteil vor, der ebenfalls als Planungshilfe Deutungsmöglichkeiten angibt und zum Teil Hinweise auf andere Ausführungsmöglichkeiten enthält.

Wir meinen, daß es in einer anderen als der hier dargestellten Weise nicht möglich ist, gewisse Grundlagen aus dem Bereich der physikalischen Chemie zu bearbeiten und haben daher gerade den Theorieteil der Vorschriften in der vorliegenden Form eingebaut. Das hier vorgelegte Praktikumspapier versucht auf diese Weise eine optimale Lernwirksamkeit im Zusammenwirken mit den anderen Ausbildungsveranstaltungen (s.u.) zu gewährleisten.

Im Gegensatz zu den ausführlich ausgearbeiteten Vorschriften des Fachpraktikums sind die Vorschriften des Schulversuchsteils, der ja besonders der fachdidaktischen Ausbildung der Lehramtsstudenten dienen soll, eher stichwortartig abgefaßt. Der Auszubildende wird hier zur eigenen Initiative in Bezug auf die Problemlösung angeregt und soll sich insbesondere Gedanken über die Verwertbarkeit und die Durchführung der Experimente in seinem späteren Unterricht machen.

3.2. Die Anordnung der Versuche im Praktikum

Wesentlich für die Durchschaubarkeit und die Lernwirksamkeit des vorgestellten Ausbildungskonzeptes ist nicht nur die Durchführung der angebotenen Versuche als solche, sondern die Einhaltung einer gewissen didaktisch begründeten Reihenfolge. Die hier vorgestellte Lösung ist in sich noch variabel und kann je nach der zur Verfügung stehenden Zahl an Praktikumstagen oder -halbtagen verändert werden.

Im Idealfall könnte die Gewinnung der Salicylsäure als Naturstoff aus einem Naturprodukt (z.B. Weidenrinde) am Beginn der Ausbildung stehen. Diese präparative Darstellung zeigt jedoch Schwierigkeiten, daß bisher darauf verzichtet werden muß. Immerhin sollte der Hinweis auf die Möglichkeit einer Isolierung des Stoffes unbedingt gegeben werden, da dies sicherlich zur Motivation der Lernenden beiträgt.

Nach der Darstellung und der Reinigung von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure, sowie der dünnschichtchromatographischen Untersuchung der Reinheit der Produkte werden einige Stoffkonstanten bestimmt und verglichen, die Auskunft über die Reinheit und die Beschaffenheit der Stoffe geben:

- Schmelzpunkt
- Molmasse
- Dissiziationskonstante
- Neutralisationswärme

Es folgen eine konduktometrische Titration und die Untersuchung der Kinetik der Hydrolyse der Acetylsalicylsäure.

An dieser Stelle kann, falls es aus organisatorischen Gründen gegeben erscheint, eine Zäsur erfolgen. Mit der Herstellung des

Salicylsäuremethylesters und seiner Reinigung durch Destillation unter vermindertem Druck beginnt ein zweiter Praktikumsteil, der sich vorwiegend mit Untersuchungen beschäftigt, die an einem flüssigen System vorgenommen werden. Gerade aus diesem Grunde wurde der Salicylsäuremethylester in die Reihe der Untersuchungsobjekte mit aufgenommen.

- Gaschromatographische Reinheitskontrolle
- Viskositätsmessung
- Messung der Oberflächenspannung
- Dampfdruckmessung

Mit der infrarotspektroskopischen Untersuchung der drei Untersuchungsobjekte Salicylsäure, Acetylsalicylsäure und Salicylsäuremethylester sowie der Bestimmung des Acetylsalicylsäuregehaltes in einem Medikament kann dieser zweite Teil beendet werden.

In der dritten Gruppe erscheinen drei Versuche, die auf die weiteren Verwendungsgebiete der Salicylsäure hinweisen und die zu der speziellen Ausbildung in der physikalischen Chemie keine Verbindung mehr haben. Diese Versuche wurden von uns bewußt aus den oben genannten didaktischen Gründen mit in die Reihe der Praktikumsversuche aufgenommen.

- Herstellung eines Azofarbstoffes
- Darstellung eines Kunstharzes
- Hemmung der alkoholischen Gärung

Abbildung 3.2.1. zeigt in Form eines Ablaufplanes, wie die Versuchsfolge im Idealfall aufgebaut sein sollte und wie aus verschiedenen Gründen kleine Eingriffe in diese Abfolge gemacht werden können.

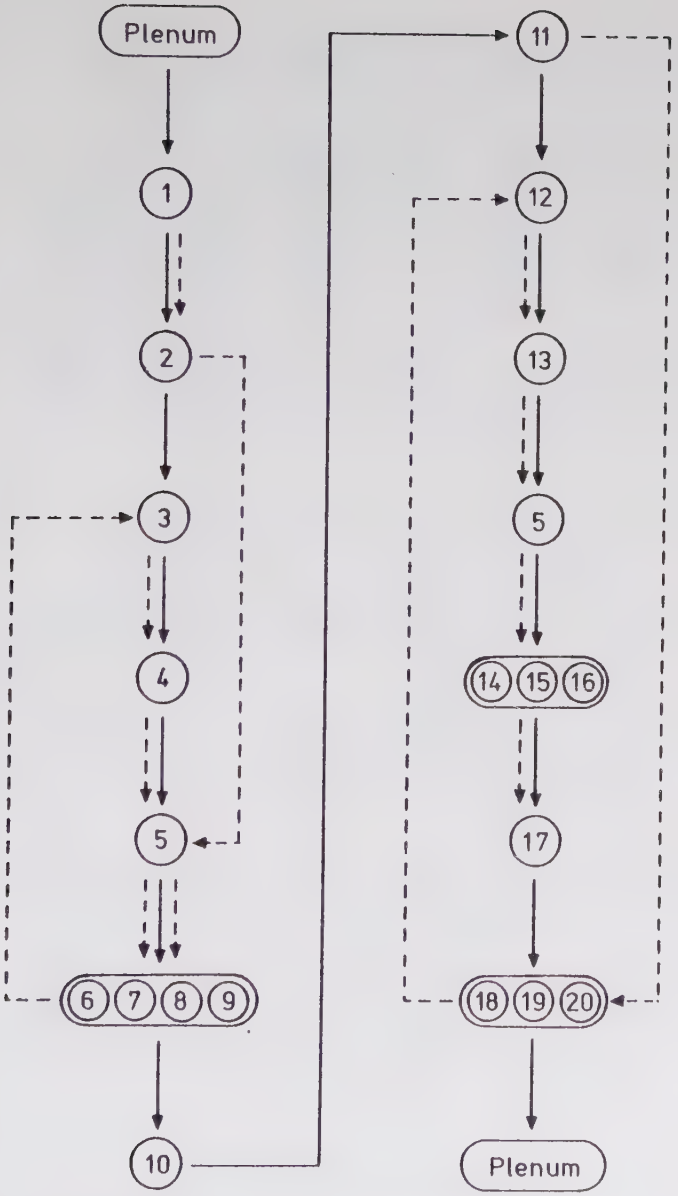


Abb. 3.2.1. Praktikumsstruktur ohne Arbeitsteilung
(Erläuterungen auf S. 40)

Wesentliche Veränderungen an der vorgeschlagenen Reihenfolge, vor allem die Streichung aller präparativen Versuche, würden den erwarteten Lernerfolg der vorgeschlagenen Konzeption empfindlich stören. Auf die Darstellung der Salicylsäure könnte gegebenenfalls verzichtet werden, da sie doch mit einigem Aufwand verbunden ist, der mit der effektiven Ausbeute an Material nicht unbedingt im Verhältnis steht. Eine weitere Streichung von Versuchen könnte dort erfolgen, wo jeweils zwei Substanzen untersucht werden, z.B. Schmelzpunktbestimmung, Bestimmung der Dissoziationskonstanten, Bestimmung der molaren Masse, Bestimmung der Neutralisationswärme. Die vergleichende Betrachtung der Stoffkonstanten müßte dann zwar entfallen, die wesentlichen Themen der physikalischen Chemie würden aber trotzdem betrachtet.

Die Strukturierung des Praktikums in die vier Komplexe

a) Darstellung und Untersuchung der Salicylsäure
b) Darstellung und Untersuchung der Acetylsalicylsäure
c) Darstellung und Untersuchung des Salicylsäuremethylesters
d) Spezielle Untersuchungen und andere Anwendungsmöglichkeiten

eröffnet weitere Bearbeitungsmöglichkeiten auch in anderen Ausbildungszusammenhängen als ursprünglich geplant (Grundausbildung in der physikalischen Chemie im eigenen Bereich).

1. Es besteht die Möglichkeit eines arbeitsteiligen Vorgehens im Rahmen der Grundausbildung bei den Komplexen a) und b). Hier werden die Untersuchungsobjekte Salicylsäure und Acetylsalicylsäure hergestellt, gereinigt und vergleichend untersucht. Diese Komplexe könnten von Arbeitsgruppen parallel bearbeitet werden, die dann in einer Seminarveranstaltung ihre Ergebnisse austauschen und vergleichen (Abbildung 3.2.2.).

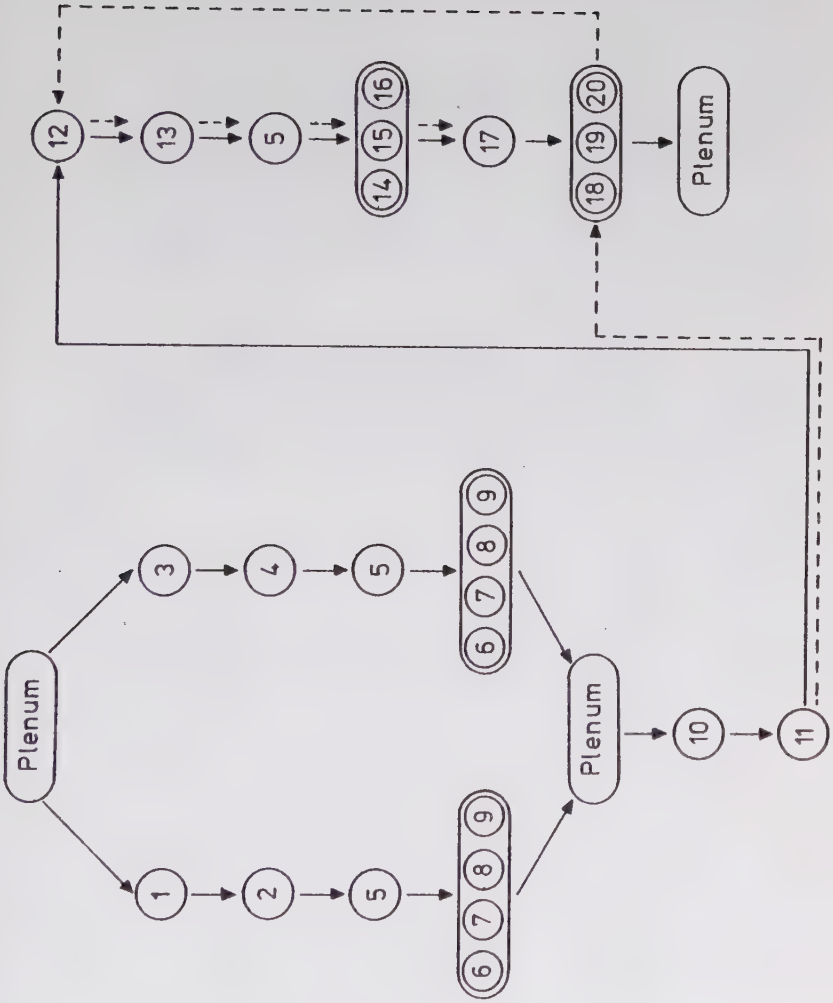


Abb. 3.2.2. Praktikumsstruktur bei arbeitsteiligem Vorgehen zu Beginn (Erläuterungen auf S. 40)

2. Im Rahmen einer Weiterbildung von Praktikanten, die ihre Grundausbildung bereits hinter sich haben oder ihr Studium abgeschlossen haben, z.B. als Lehrerfortbildung, könnten die Komplexe a), b), c) und d) vollends arbeitsteilig behandelt werden. Auf diese Weise würde die Ausbildung zu einem Projekt Salicylsäure werden, das von mehreren Projektgruppen unter den verschiedenen Gesichtspunkten der einzelnen Komplexe behandelt wird. In Plenumssitzungen, die z.B. am Ende eines jeden Praktikumstages stattfinden, kann es zu einem Erfahrungsaustausch kommen, der für alle Bearbeiter fruchtbare Ergebnisse mit sich bringt (Abbildung 3.2.3.).

An dieses in den vorstehenden Möglichkeiten beschriebene Praktikum sollte sich im Falle von lehramtsbezogenen Veranstaltungen das Schulversuchspraktikum anschließen, sofern es nicht bereits parallel angeboten wird.

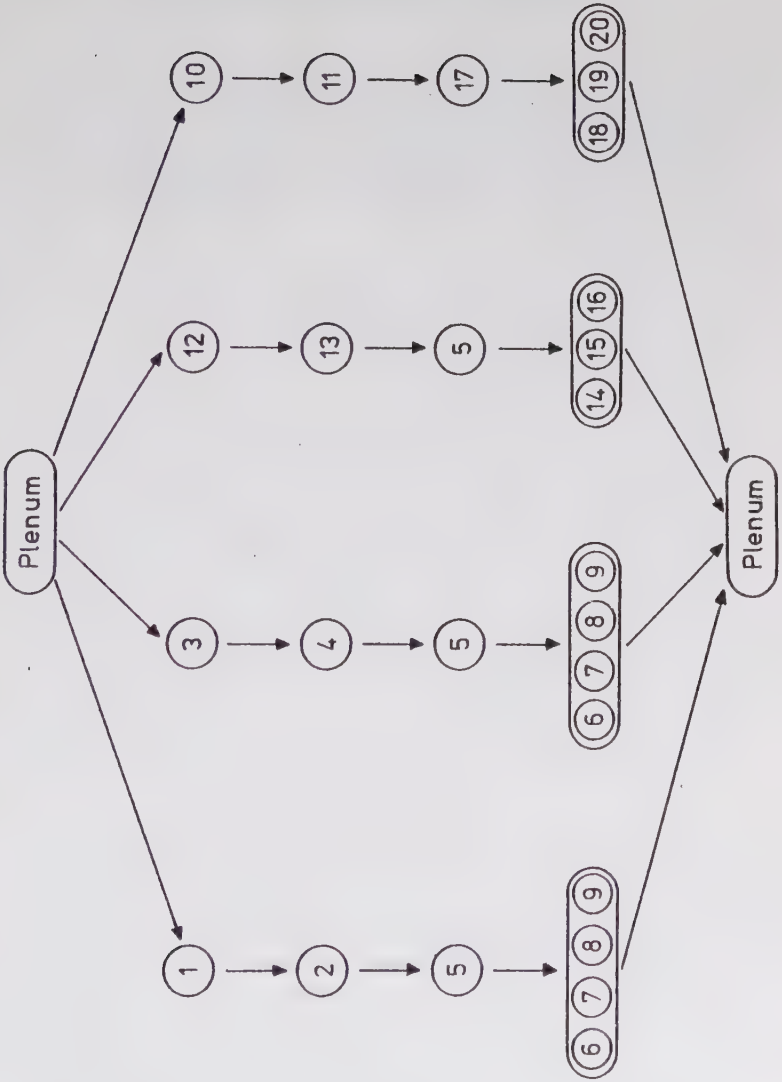


Abb. 3.2.3. Praktikumsstruktur in einem Projekt Salicylsäure
(Erläuterungen auf S. 40)

Tab. 3.2.1. Titel der Versuche und Erläuterungen zu den Abbildungen 3.2.1., 3.2.2. und 3.2.3. (die Titel sind z.T. gekürzt)

(1) Darstellung der Salicylsäure
(2) Reinigung der Salicylsäure durch Zonenschmelze
(3) Darstellung von Acetylsalicylsäure
(4) Reinigung der Acetylsalicylsäure durch Umkristallisieren
(5) Chromatographische Untersuchungen
(6) Schmelzpunktbestimmung
(7) Bestimmung der molaren Masse
(8) Bestimmung der Dissoziationskonstanten
(9) Bestimmung der Neutralisationsenthalpie
(10) Konduktometrische Titration
(11) Hydrolyse der Acetylsalicylsäure
(12) Darstellung von Salicylsäuremethylester
(13) Destillation unter vermindertem Druck
(14) Viskositätsmessungen an Salicylsäuremethylester
(15) Oberflächenspannung von Salicylsäuremethylester
(16) Dampfdruckkurve des Salicylsäuremethylesters
(17) Infrarotspektroskopie
(18) Darstellung eines Azofarbstoffes
(19) Darstellung eines Kunstharzes
(20) Hemmung der alkoholischen Gärung

——→ ideale Anordnung der Versuche - Grundstruktur -

- - - -→ mögliche Änderungen der Grundstruktur

OC Die Reihenfolge der in diesem Zeichen stehenden Versuche ist beliebig, sofern sie an dieser Stelle im chronologischen Ablauf durchgeführt werden.

3.3. Das theoretische und praktische Basiswissen

Die folgenden Veranstaltungen, die an der Pädagogischen Hochschule Ruhr das dreisemestrige Grundstudium im Fach Chemie nahezu vollständig ausfüllen, sind als Voraussetzungen für die sinnvolle Bewältigung des physikalisch-chemischen Praktikums anzusehen.

1. Einführung in die Chemie, Trennmethoden, Periodensystem und Grundtypen chemischer Reaktionen
2. Einfache quantitative chemische Reaktionen und Elektrochemie
3. Qualitative und quantitative Analyse

Diese Veranstaltungen werden jeweils in Form einer zweistündigen Vorlesung, eines einstündigen Proseminars und einer dreistündigen Laborübung abgehalten. Hieraus geht auch hervor, daß der Aufbau des Teilgebietes physikalische Chemie entsprechend ist und die Praktikumsveranstaltungen von einer zweistündigen Vorlesung begleitet werden, die die Grundlagen für die Ausbildung im entsprechenden Teilgebiet legt und die in der praktischen Ausbildung gewonnenen Erkenntnisse sinnvoll verknüpft.

Ganz allgemein läßt sich hier sagen, daß die praktische Ausbildung in der physikalischen Chemie zu einem Zeitpunkt erfolgen sollte, an dem der Student auf Grund der vorangegangenen Ausbildungsveranstaltungen über ausreichend praktische Erfahrung im Umgang mit Geräten und Apparaturen verfügt und auch gewisse Kenntnisse in der Auswertung von Versuchsergebnissen besitzt. Dies sollte nach der Absolvierung von zwei bis drei Praktika in der Chemie der Fall sein. Zu fordern sind auch noch Kenntnisse aus der Mathematik, insbesondere bei der Behandlung und Umstellung von Gleichungen.

4. PHYSIKALISCH-CHEMISCHES PRAKTIKUM

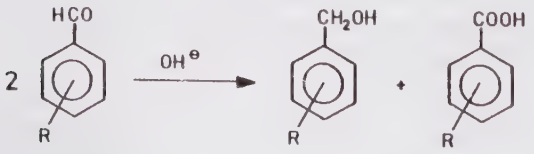
4.1. Darstellung von Salicylsäure

4.1.1. Aufgabenstellung

Stellen Sie Salicylsäure durch direkte Carboxylierung von Natriumphenolat mit Kohlendioxid her.

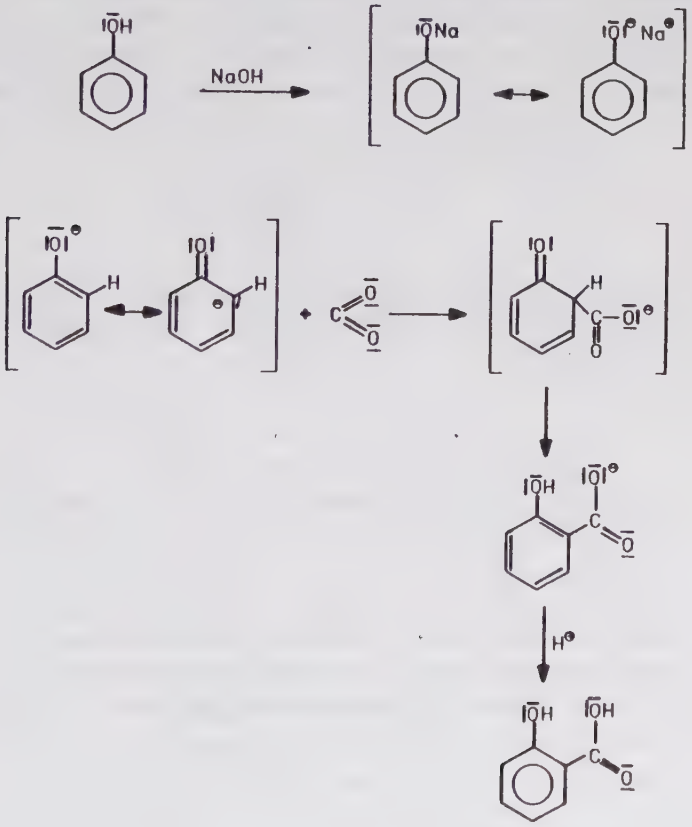
4.1.2. Grundlagen

Salicylsäure läßt sich aus ihren auch natürlich vorkommenden Derivaten Saligenin, Salicylsäuremethylester oder Salicylaldehyd auf verschiedenen Wegen gewinnen. Ihre Entdeckung verdanken wir R. PIRIA im Jahre 1838. Er gewann die Säure durch Disproportionierung des Salicylaldehyds mit Alkali. Es handelte sich offensichtlich um einen Reaktionstyp, den wir heute als Cannizarro-Reaktion bezeichnen:



Als bifunktionelle aromatische Verbindung, Phenol und aromatische Carbonsäure, liegt ihre Darstellung aus Phenol oder Benzoesäure nahe. Beide Möglichkeiten einer Gewinnung sind gegeben, wobei die Salicylsäure technisch ausschließlich durch direkte Carboxylierung von Natriumphenolat mit Kohlendioxid dargestellt wird. In diesem von H. KOLBE entdeckten und von R. SCHMITT modifizierten Verfahren gewinnt man Natriumsalicylat durch Einwirkung

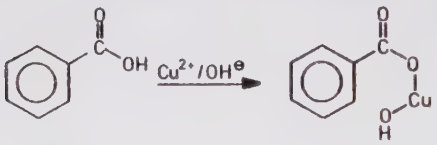
von Kohlendioxid auf trockenes Natriumphenolat bei Temperaturen von 125 - 140°C unter einem Druck von 4 - 7 bar. Es handelt sich bei der Reaktion um eine elektrophile aromatische Substitution in o-Stellung, bei der das Phenolat-Ion als Nukleophil am elektrophilen Kohlendioxid angreift (MÜLLER, E., 1957.379, SYKES, P., 1967.241-43).



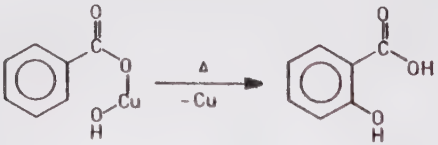
Natriumphenolat stellt man aus Phenol und Natriumhydroxid her. Freie Salicylsäure wird aus der Lösung ihres Natriumsalzes mit einer starken Mineralsäure ausgefällt.

Die Kolbe-Schmitt-Reaktion unter Druck läßt sich im Labor nur mit relativ hohem Aufwand durchführen.

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung ist die aus Benzoesäure durch Einführung einer OH-Gruppe in den aromatischen Ring. Dies kann auf dem Wege über das basische Kupfersalz der Benzoesäure geschehen, das aus anderen Kupfersalzen und Benzoesäure in Anwesenheit von Natriumhydroxid leicht hergestellt werden kann.



Dieses Salz zerfällt in der Wärme im trockenen Zustand oder in einem inerten Lösungsmittel zu Salicylsäure und Kupfer (KAEDING, W.W. et al, 1962).



In gleicher Weise lassen sich in die drei Toluolcarbonsäuren phenolische OH-Gruppen einführen. Auch durch Verschmelzen von Phenol mit Kaliumhydroxid und Bleidioxid bei 330°C soll eine Darstellung gelungen sein (GRAEBE, C. et al, 1906).

4.1.3. Prinzip der Methode

Durch direkte Carboxylierung von Natriumphenolat mit Kohlendioxid entsteht Natriumsalicylat.

4.1.4. Arbeitsvorschrift

20 g trockenes Natriumphenolat werden in einen 250 ml Zweihalskolben eingefüllt und dieser tief in ein Ölbad eingetaucht. Der Seitenhals wird mit einem Gaseinleitungsrohr versehen, das kurz über der Oberfläche des Phenolats endet. Nun wird das Ölbad auf 110°C erhitzt und Kohlendioxid, das zur Trocknung über Blaugel geleitet wird, in einem gleichmäßigen Strom auf den Kolbeninhalt aufgeblasen.

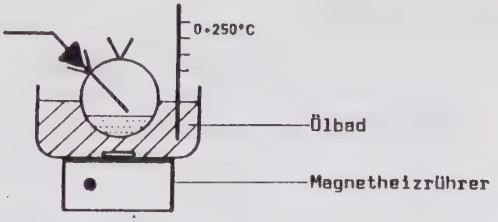


Abb. 4.1.1. Darstellung von Natriumsalicylat

Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei einer Temperatur von 110°C wird innerhalb von weiteren vier Stunden die Badtemperatur bis auf 190°C erhöht und schließlich noch eine weitere Stunde auf 200°C gehalten. Während der gesamten Reaktionszeit wird der Kolbeninhalt gelegentlich mit einem Glasstab aufgelockert. Nach Beendigung der Reaktion nimmt man den erkalteten Kolbeninhalt mit wenig Wasser auf, fällt die Salicylsäure mit konzentrierter Salzsäure aus und kühlt mit Eis, um die rasch beginnende Kristallisation des Produktes zu unterstützen. Die rohe Säure wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, anschließend zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert und im Trockenschrank bei 70 - 80°C getrocknet (GATTERMANN, L. et al, 1962.216f, STRECKE, W., 1967.174ff).

4.1.5. Arbeitsmittel

Zweihalsrundkolben 250 ml
Einleitungsrohr
Ölbad mit Heizquelle
Thermometer 0 + 250°C
Trockenturm
Natriumphenolat
Kohlendioxid (Stahlflasche)
Salzsäure (konz.)
Silicagel (Blaugel)

4.1.6. Auswertung

Geben Sie die Ausbeute an Salicylsäure in % der Theorie an und interpretieren Sie das Ergebnis.

4.2. Reinigung der Salicylsäure durch Zonenschmelze

4.2.1. Aufgabenstellung

Reinigen Sie die Salicylsäure durch das Verfahren der Zonenschmelze.

4.2.2. Grundlagen

Das Zonenschmelzverfahren ist ein wichtiges Verfahren zur Darstellung von hochreinen Metallen und Halbleitermetallen, wie auch zur Reindarstellung anderer anorganischer und organischer Substanzen. Neben wenigen anderen Verfahren gelingt es mit Hilfe der Zonenschmelze Einkristalle zu erzeugen. Vor allem die Elemente Silizium und Germanium werden nach dieser Methode gereinigt, bei der es gelingt, den Fremdstoffgehalt auf rund 10^{-5} ppm (parts per million, 1 ppm = 10^{-3} °/oo) zu senken.

Die Reinigungswirkung beruht auf der Tatsache, daß die Fremdstoffe einer Schmelze in einer anderen Konzentration vorliegen, als die Verunreinigungen in dem Feststoff, der aus dieser Schmelze erstarrt (siehe auch Prinzip des Umkristallisierens, Versuch 4.4.). Der zu reinigende Stoff ist somit das Lösungsmittel für die Verunreinigungen, deren Löslichkeiten im festen und flüssigen Lösungsmittel verschieden sein müssen, damit das angewendete Verfahren zu einem Reinigungserfolg führt.

Befindet sich eine Schmelze im Gleichgewicht mit ihrem Feststoff, so reichern sich die Fremdstoffe beim Abkühlen in der Schmelze an, wenn die Löslichkeit dort größer ist als im Feststoff. Ist die Löslichkeit in der festen Phase größer, so reichern sich die Verunreinigungen dort an. Das Verhältnis zwischen den Konzentra-

tionen der Beimengungen in fester und flüssiger Phase wird auch als effektiver Verteilungskoeffizient k bezeichnet.

$$k = \frac{c_{fest}}{c_{flüssig}}$$

Das entscheidende Prinzip der Zonenschmelze ist die langsame Wanderung einer schmalen flüssigen Schmelzzone durch die feste kristalline Substanz. Ist k kleiner als 1, reichern sich die Verunreinigungen in der Schmelzzone an und wandern mit dieser durch den Festkörper. Sie lagern sich schließlich am Ende mit der kristallisierenden Schmelze ab. Gilt $k > 1$, ist die Schmelzzone selbst der gereinigte Anteil.

Technisch wird bei der Zonenschmelze so verfahren, daß das zu reinigende Gut, das in Form von langen Barren oder Stäben vorliegt, in einem schmalen Bereich durch Induktionsheizung geschmolzen wird. Diese Schmelzzone wandert nun, meist durch die Bewegung der Heizung, mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 cm/h vom Anfang bis zum Ende durch die Substanz, die meist durch Einblasen von inerten Schutzgasen, z.B. Argon, vor Oxidation geschützt wird. Die Anordnung der Reinigungsapparatur kann horizontal oder vertikal sein.

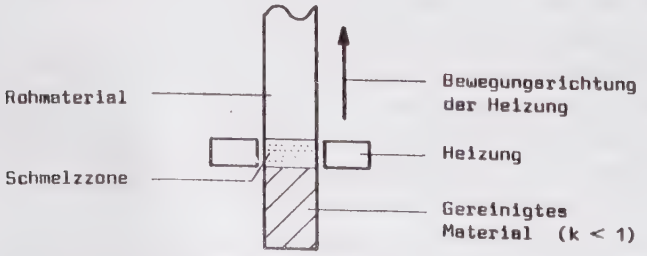


Abb. 4.2.1. Prinzip der Zonenschmelze

Mehrmaliges Durchschmelzen oder die Verwendung mehrerer Schmelzzonen gleichzeitig erhöht die Reinigungswirkung des Verfahrens.

4.2.3. Prinzip der Methode

Wandert eine Schmelzzone durch einen stabförmigen Festkörper, so erzielt man eine Reinigung des Stoffes, da sich die Konzentrationen an Begleitstoffen in Schmelze und Feststoff in der Regel unterscheiden. Die Fremdstoffe reichern sich meist in der Schmelze an.

4.2.4. Arbeitsvorschrift

Ein Glasrohr von 12 - 15 cm Länge und 0.8 cm Innendurchmesser wird an einem Ende zugeschmolzen und nach dem Erkalten 5 - 8 cm hoch mit Salicylsäure gefüllt. Dazu wird der feinkristalline Feststoff im Rohr mehrfach aufgeschmolzen, damit sich eine feste Packung ergibt. Das andere Rohrende wird ebenfalls zugeschmolzen und dabei mit einem Glashaken versehen. Anschließend wird das gefüllte und verschlossene Glasrohr in die Apparatur eingesetzt und mit einer Temperatur von 160^{o}C über Nacht zonengeschmolzen (mittlere Geschwindigkeit). Nach Beendigung der Zonenschmelze schneidet man das Glasrohr an mehreren Stellen auf und entnimmt Proben zur Schmelzpunktbestimmung.

4.2.5. Arbeitsmittel

Zonenschmelzapparatur, z.B. Demonstrationsgerät Fa. R. Kind
Glasrohr innen 0.8 cm Ø
Glasschneider
Salicylsäure

4.3. Darstellung von Acetylsalicylsäure

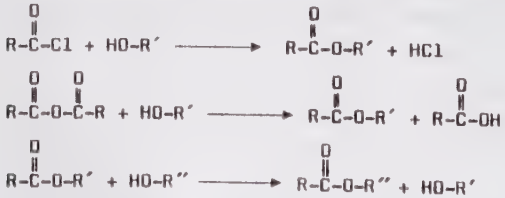
4.3.1. Aufgabenstellung

Stellen Sie aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid Acetylsalicylsäure her.

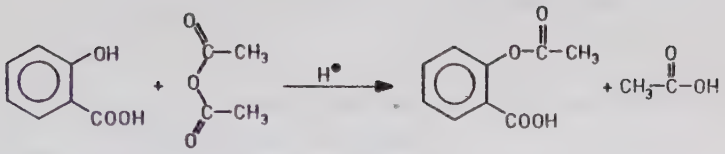
4.3.2. Grundlagen

Ester sind chemische Verbindungen, die formal durch die Reaktion von Alkoholen mit organischen oder anorganischen Säuren entstehen. Bei der Reaktion, die durch $H^{\oplus}$-Ionen katalysiert wird, entsteht außerdem Wasser.

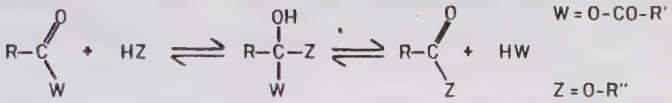
Weiterhin können Ester organischer Säuren aus deren Säurechloriden und Säureanhydriden dargestellt werden. Auch die Umesterung eines Esters mit einem Alkohol ist möglich.



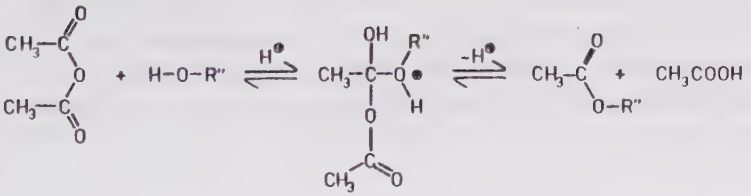
Während man Ester primärer und sekundärer Alkohole durch die Reaktion mit den entsprechenden Säuren gewinnen kann, stellt man die Ester der tertiären Alkohole und Phenole ausschließlich durch Umsetzung mit Säurehalogeniden oder -anhydriden dar. Dies ist durch die Reaktivitäten der verschiedenen Alkohole zu begründen. Im vorliegenden Versuch soll diese Methode entsprechend angewendet werden.



Die Reaktion ist eine nukleophile Acylsubstitution (S_N2-Reaktion), deren Mechanismus allgemein wie folgt formuliert werden kann:



Als säurekatalysierter Umsatz von Alkohol und Säureanhydrid ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



4.3.3 Prinzip der Methode

Durch säurekatalysierte Veresterung der phenolischen OH-Gruppe der Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylsalicylsäure.

4.3.4. Arbeitsvorschrift

Reaktionsansatz: 0.1 mol Salicylsäure
0.15 mol Essigsäureanhydrid
2 Tropfen konz. H_2SO_4

In den Reaktionskolben werden 0.1 mol Salicylsäure direkt eingewogen und die vorgesehene Menge Essigsäureanhydrid zugegeben. Die Zugabe der Schwefelsäure (Vorsicht!) erfolgt erst nach dem Zusammenbau der Apparatur durch den seitlichen Ansatz. Der Kolben wird mit dem Thermometer verschlossen und das Reaktionsgemisch wird etwa zwei Stunden auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in 100 ml Eiswasser gegossen, man unterstützt die oft zögernd einsetzende Kristallisation des Produktes durch Rühren mit einem Glasstab und Reiben an der Gefäßwand. Der reichlich anfallende Ester wird abgenutscht, mit wenig Eiswasser gewaschen und aus 50 %iger Essigsäure umkristallisiert (siehe auch Versuch 4.4.). Das Produkt wird erneut abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Trockenschrank bei 70 - 80°C getrocknet (ORGANIKUM, Autorenkollektiv, 1972.443ff).

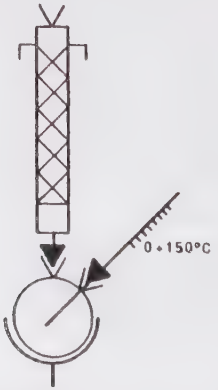


Abb. 4.3.1. Rückflußapparatur zur Veresterung

4.3.5. Arbeitsmittel

Normschliffgeräte:
Zweihalsrundkolben 100 ml
Dimrothkühler
Thermometer 0 + 150°C
Heizpilz mit Regler
Salicylsäure
Essigsäureanhydrid
Schwefelsäure (konz.)
Essigsäure

4.3.6. Auswertung

Geben Sie die Ausbeute an Acetylsalicylsäure in Prozent vom theoretischen Umsatz bezogen auf die eingesetzte Salicylsäuremenge an.

4.4. Reinigung der Acetylsalicylsäure durch Umkristallisieren

4.4.1. Aufgabenstellung

Reinigen Sie Acetylsalicylsäure durch Kristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel.

4.4.2. Grundlagen

Feste anorganische und organische Reaktionsprodukte liegen nach ihrer Darstellung meist in einer rohen Form vor und können erst nach einem oder mehreren Reinigungsschritten untersucht oder weiterverarbeitet werden. Neben der Reinigung von Feststoffen durch Sublimation, seltener durch Destillation, bedient man sich besonders bei organischen Präparaten oft der Methode des Umkristallisierens.

Voraussetzungen für den Erfolg dieses Verfahrens sind die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des zu reinigenden Stoffes und vor allem unterschiedliche Löslichkeiten von Produkt und verunreinigender Beimengung. Man löst den Stoff in der Regel in der Siedehitze im jeweiligen Lösungsmittel oder Lösungmittelgemisch, filtriert die heiße Lösung, um unlösliche Verunreinigungen zu entfernen, und läßt erkalten. Gefärbte Lösungen von eigentlich farblosen Stoffen klärt man vor der Filtration mit Aktivkohle. Die Substanz kristallisiert meist in reinerer Form wieder aus, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge verbleiben. Auch die Verwendung eines Lösungsmittels, aus dem die Verunreinigungen auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit zuerst auskristallisieren, kann nach mehrmaliger Durchführung der Operation zu einem ausreichend reinen Produkt führen.

Die Auswahl der Lösungsmittel für das Reinigungsverfahren erfolgt empirisch, wobei der Erfahrungssatz, daß in der Regel Ähnliches Ähnliches löst, oft eine große Hilfe bedeutet. So lösen sich feste Stoffe meist gut in Lösungsmitteln, die ihnen chemisch verwandt sind. Kohlenwasserstoffe lösen sich z.B. oft in Kohlenwasserstoffen und Äthern, Ester in Estern oder Säuren und Salze von Carbonsäuren oft in Alkoholen oder Wasser. Auch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches kann zum gewünschten Erfolg führen.

Auf zwei speziell auftretende Schwierigkeiten sei noch besonders hingewiesen. Das langsame Abkühlen einer Lösung führt oft zur Übersättigung. Durch eine leichte Erschütterung der Lösung, durch Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand oder durch Zufügen eines Kristalles der gleichen Substanz (Animpfen) kann dieser Zustand aufgehoben werden. Eine weitere Schwierigkeit tritt auf, wenn eine feste Substanz als Öl anfällt, was bei niedrig schmelzenden Stoffen der Fall sein kann. Hier hilft oft sehr langsames Abkühlen, ebenfalls Reiben mit einem Glasstab, Animpfen oder die Zwischenschaltung eines anderen Reinigungsschrittes.

4.4.3. Prinzip der Methode

Durch Auflösen einer festen Substanz in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in der Wärme und anschließende Kristallisation erfolgt eine Reinigung des Feststoffes, da die Verunreinigungen in der Mutterlauge zurückbleiben, wenn ein geeignetes Lösungsmittel gewählt wurde.

4.4.4. Arbeitsvorschrift

Etwa 5 g Acetylsalicylsäure werden in soviel 50 %iger Essigsäure gelöst, daß sich bei 70 - 80°C eine klare Lösung bildet. Die Lösung wird dann kurz bis zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und zum Abkühlen geschützt aufbewahrt (Becherglas oder Styroporbecher überstülpen). Die gereinigte Acetylsalicylsäure kristallisiert in langen Nadeln aus. Die Kristalle werden von der Mutterlauge durch Filtration abgetrennt, mit wenig eiskaltem Lösungsmittel gewaschen und im Trockenschrank bei 70 - 80°C getrocknet.

4.4.5. Arbeitsmittel

Magnetrührer mit Heizplatte
Rührfisch
Thermometer 0 + 150°C
Acetylsalicylsäure
Essigsäure

4.4.6. Auswertung

Bestimmen Sie den Verlust an Substanz nach diesem Reinigungsschritt in Prozent und bestätigen Sie den Reinigungseffekt in den folgenden Versuchen (4.5. Chromatographie, 4.6. Schmelzpunktbestimmung) durch Untersuchung von Roh- und Reinprodukt.

4.5. Chromatographische Untersuchungen

4.5.1. Aufgabenstellung

a) Untersuchen Sie die Reinheit der präparativ dargestellten Salicylsäure und Acetylsalicylsäure mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. Trennen Sie auch ein Gemisch beider Säuren und bestimmen Sie die R_f-Werte.

b) Untersuchen Sie die Reinheit des präparativ dargestellten Salicylsäuremethylesters mit Hilfe der Gaschromatographie und bestimmen Sie die Retentionszeit.

4.5.2. Grundlagen

Der Begriff Chromatographie umfaßt eine Anzahl von Methoden zur physikalischen Trennung von gasförmigen und flüssigen Mischungen, wobei Lösungen fester Substanzen eingeschlossen sind. Die chromatographischen Verfahren werden sowohl in der analytischen Chemie zur Auftrennung von Stoffgemischen und Identifizierung der Bestandteile, sowie zur Reinheitskontrolle, als auch in der präparativen Chemie zur Reindarstellung von Substanzen, sowie zur präparativen Trennung komplizierter Stoffgemische verwendet (Biochemie, Pharmazie, Chemie der Naturstoffe).

Grundprinzip ist folgendes: Die zu trennenden Stoffe werden auf zwei Phasen - eine stationäre und eine mobile - verteilt. Bei der stationären Phase, die eine möglichst große Oberfläche haben soll, kann es sich um einen Feststoff (Aluminiumoxid, Kieselgel, Kohlenstoff, Cellulose, Stärke u.a.) oder um eine Flüssigkeit (Wasser, Silikonöle, Paraffine u.a.) handeln.

Die mobile Phase wird nun unter Nutzung von Schwerkraft, Überdruck oder Kapillarkräften an der stationären Phase entlang geführt. Die in der mobilen Phase gelösten Substanzen treten dabei in Wechselwirkung mit der stationären Phase und werden von dieser je nach ihrer Struktur mehr oder weniger zurückgehalten. Diese Verzögerung der Bewegung in Bezug auf die mobile Phase und in Bezug auf verschiedene Begleitstoffe macht den Trenneffekt aus.

Die in Betracht kommenden Wechselwirkungsphänomene sind Adsorption, Verteilung und Ionenaustausch.

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung oder Verdrängung von Stoffen an der Grenzfläche zweier Substanzen. Adsorption läßt sich an festen Grenzflächen leicht nachweisen und quantitativ erfassen.

Unter Verteilung versteht man die Einstellung eines bestimmten Konzentrationsverhältnisses eines gelösten Stoffes bei der Lösung in zwei flüssigen nicht mischbaren Phasen. Nach dem Nernst'schen Verteilungssatz

$$K = \frac{c(A)}{c(B)}$$

ist das Verhältnis der Konzentrationen c(A) eines Stoffes A in der Oberphase zur Konzentration c(B) des Stoffes B in der Unterphase eine Konstante, deren Wert nur von der Temperatur und von den einzelnen Lösungsmitteln abhängt.

Die genannten Wechselwirkungsphänomene lassen sich nicht streng jeweils einem chromatographischen Verfahren zuordnen. Sie treten immer gemeinsam auf, wobei jedoch jeweils eine Art der Wechselwirkung besonders zum Tragen kommt. Die Benennung dieser Verfahren erfolgt üblicherweise nicht nach dem jeweiligen Wechselwirkungsphänomen, sondern nach der apparativen Durchführung. Tabelle 4.5.1. zeigt eine Zusammenstellung der chromatographischen Verfahren.

Tab. 4.5.1. Übersicht über chromatographische Verfahren (WIEDERHOLT, E. et al, 1978.9)

Mobile Phase	Stationäre Phase	Bezeichnung	Bevorzugte Trennwirkung durch	Ausführungsform
flüssig	fest	Flüssig-Fest-Chromatographie	Adsorption	Dünnschicht-Chromatographie
flüssig	flüssig	Flüssig-Flüssig-Chromatographie	Verteilung	Papier-Chromatographie Säulen-Chromatographie Hochdruck-Flüssig-Chromatographie
gasförmig	fest	Gas-Fest-Chromatographie	Adsorption	Gas-Chromatographie
gasförmig	flüssig	Gas-Flüssig-Chromatographie	Verteilung	Gas-Chromatographie

Auf die Verfahren der Dünnschichtchromatographie und der Gaschromatographie soll hier besonders eingegangen werden.

a) Bei der Dünnschichtchromatographie (DC) mit Aluminiumoxid oder Kieselgel als stationärer Phase handelt es sich um ein Verfahren der Adsorptionschromatographie, es wird aber auch mit anderen Schichten z.B. Cellulose (Verteilungschromatographie) oder ionenaustauschenden Schichten gearbeitet. Die mit einem Lösungsmittel angeteigte stationäre Phase wird maschinell oder mit besonderen Streichgeräten auf Trägerplatten oder -folien verschiedener Größe aus Glas, Aluminium oder Kunststoff aufgebracht. Nach der Trocknung und einer eventuellen Nachbehandlung (Aktivierung) im Trockenschrank sind die Platten gebrauchsfertig.

Als mobile Phasen dienen je nach Trennproblem die verschiedensten Gemische organischer Lösungsmittel. Die Substanzen oder Substanzgemische werden gelöst und als kleine Flecken am unteren Rand der Platten aufgetragen. Die Ausführung der Dünnschichtchromatographie erfolgt meist aufsteigend in gut verschlossenen Gefäßen, den sog. Chromatographietanks. Nach Beendigung der Chromatographie und nach dem sorgfältigen Trocknen der Platten werden die Substanzflecken, sofern die Stoffe nicht selbst farbig sind, mit Hilfe von UV-Licht, spezifischen Nachweisreagenzien oder z.B. auch durch Verkohlen sichtbar gemacht.

b) Bei der Gas-Flüssig-Chromatographie (GC) wird als mobile Phase ein inertes Gas wie z.B. Helium, Argon, Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlendioxid eingesetzt, während als stationäre Phase Flüssigkeiten verwendet werden, die festes, poröses Trägermaterial benetzen. Trenngefäße sind Metall- oder Glassäulen von geringem Querschnitt und meist großer Länge, in die die stationäre Phase eingebracht ist. Als Proben eignen sich nur solche Substanzen, die entweder gasförmig sind oder im Arbeitstemperaturbereich des Gaschromatographen, je nach Art der stationären Phase in der Regel bis zu 300^{o}C, verdampfbar sind. Die Proben werden in kleinen Mengen (µl-Bereich) am Säulenanfang eingespritzt und im Trägergasstrom unter Druck an der stationären Phase vorbeigeführt, wobei die Substanzen durch überwiegende Wirkung von Verteilungsprozessen mehr oder weniger zurückgehalten werden. So erreichen verschiedenartige Stoffe zu unterschiedlichen Zeiten das Säulenende und können durch empfindliche Detektoren auf Grund von physikalischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Eines der wichtigsten Nachweisgeräte in einfachen Gaschromatographen für Lehrerausbildung und Schule ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Im WLD wird ständig die Wärmeleitfähigkeit des reinen Trägergases mit der des Gases am Säulenende elektronisch verglichen. Eine Beladung des Gases mit dem Dampf einer fremden Substanz wird auf diese Weise mit einer Nachweisgrenze von etwa 10^{-9} g/ml auf einem Registriergerät angezeigt. Abbildung 4.5.1. zeigt ein Schema einer Apparatur zur gaschromatographischen Untersuchung von Stoffen und Stoffgemischen.

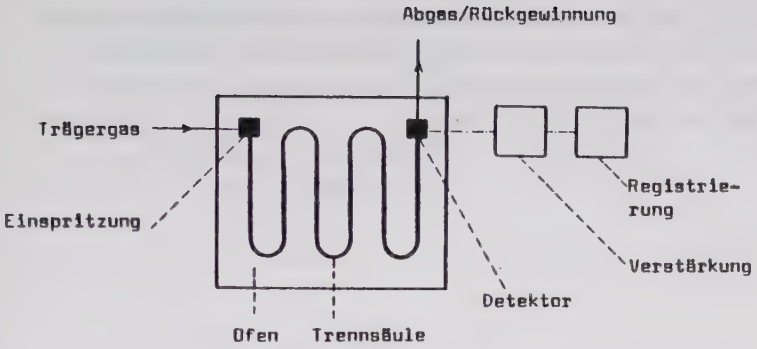


Abb. 4.5.1. Schema eines Gaschromatographen

Nach der Registrierung ist eine Wiedergewinnung der Proben z.B. durch Ausfrieren in Kühlfallen möglich.

Die beiden charakteristischen Größen, mit denen man nach Abschluß der Trennoperationen die Substanzen beschreibt, sind der R_f-Wert und die Retentionszeit t_R. Der R_f-Wert ist der Quotient aus der Laufstrecke der Substanz und derjenigen des Lösungsmittels jeweils vom Start aus gesehen.

$$R_f = \frac{\text{Strecke (Start - Substanzfleckmitte)}}{\text{Strecke (Start - Lösungsmittelfront)}}$$

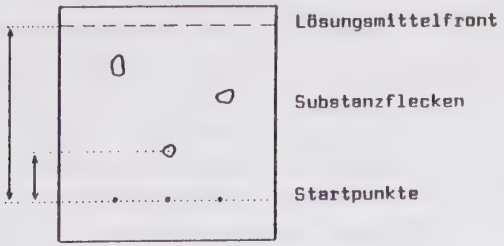


Abb. 4.5.2. Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen

Die Retentionszeit t_R ist der Zeitraum zwischen dem Auftreten des Luftpeaks und des Maximums der Anzeige für die jeweilige Substanz. Bei Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases kann die Retentionszeit in das Retentionsvolumen V_R umgerechnet werden.

$$V_R = t_R \cdot \text{Strömungsgeschwindigkeit}$$

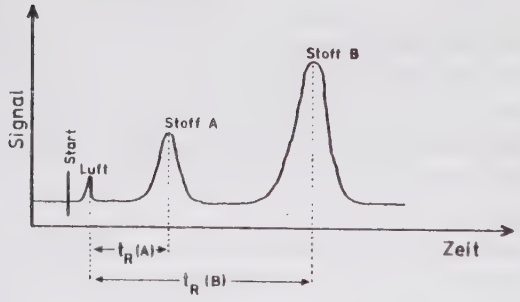


Abb. 4.5.3. Auswertung von Gaschromatogrammen

R_f-Wert und Retentionszeit sind unter idealen gleichbleibenden Versuchsbedingungen konstant und für eine Substanz charakteristisch.

4.5.3. Prinzip der Methode

a) Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie kann ein Substanzgemisch durch multiplikative Adsorption in seine Komponenten zerlegt werden. Dieses Verfahren kommt vornehmlich zur Trennung kleiner Substanzmengen in Frage.

b) Bei der Gas-Flüssig-Chromatographie wird ein Gemisch von gasförmigen Stoffen mit Hilfe eines Gasstromes an einer Flüssigkeit auf festem Trägermaterial entlang geführt und durch die auftretenden Verteilungsvorgänge in seine Komponenten zerlegt. Diese Methode eignet sich besonders zur Untersuchung von Gasgemischen und Gemischen leichtflüchtiger Stoffe.

4.5.4. Arbeitsvorschrift

a) Es wird ein Fließmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt: Methanol : Eisessig : Äther : Benzol = 1 : 18 : 60 : 120 (STAHL, E., 1967.531). Die gut vermischte Flüssigkeit wird auf zwei Chromatographietanks verteilt.

Vorsicht beim Arbeiten mit Äther! Es darf keine offene Flamme in der Nähe sein!

Aus Salicylsäure und Acetylsalicylsäure, sowie dem zu untersuchenden Präparat oder Medikament, werden etwa 5 %ige Lösungen in Aceton hergestellt. Außerdem wird ein Gemisch der beiden Säuren bereitet, das etwa 4 %ig an Acetylsalicylsäure und 1 %ig an Salicylsäure ist. Die Dünnschichtplatten (Sil G/UV$_{254}$, Kieselgel HF) werden wie folgt vorbereitet. 1 cm von einer Schmalseite der Platten entfernt werden mit einem weichen Bleistift 3 Startpunkte markiert. Auf diese Startpunkte werden jeweils geringe Mengen (1 - 5 µl) der zu untersuchenden Lösungen mit Kapillaren aufgetragen. Nach dem Trocknen der Flecken werden die Platten in die Trennkammern eingesetzt.

Die Chromatographie ist beendet, sobald die Fließmittelfront den oberen Rand der Platten erreicht hat. Die Höhe dieser Front wird gekennzeichnet (R_f-Wertberechnung) und die Platten werden mit dem Fön unter dem Abzug getrocknet. Die Chromatogramme, die nun nicht mehr nach dem Laufmittel riechen sollen, werden etwa 10 min bei

120°C im Trockenschrank erhitzt, um die Acetylsalicylsäure thermisch zu spalten und eine Anfärbung zu ermöglichen. Die Platten werden zunächst unter UV-Licht betrachtet und anschließend mit einer Lösung von 2 %igem Eisen-(III)-chlorid besprüht, wobei sich die Substanzflecken, die Salicylsäure enthalten, violett färben. Nach der thermischen Spaltung wird Acetylsalicylsäure als Salicylsäure sichtbar gemacht.

b) Im vorliegenden Versuch wird ein Gaschromatograph Technochem 177 der Firma Technowa mit einer Trennsäule 10 % APL auf Chromosorb P/AW verwendet. Als Trägergas dient Helium. Am Druckminderer wird ein Druck von etwa 0.5 - 1 bar einreguliert und mit Hilfe von Feinregulierung und Strömungsmesser wird der Trägergasstrom auf etwa 30 ml/min eingestellt, während der Säulenofen auf 230°C aufheizt.

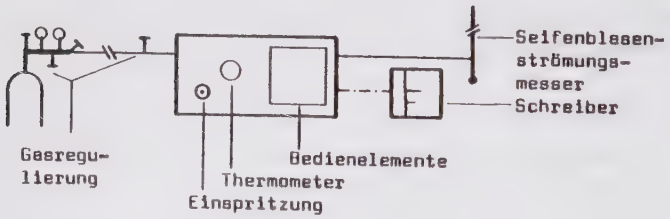


Abb. 4.5.4. Gerätesatz zur Gaschromatographie

Nach Erreichen der vorgesehenen Temperatur wird der Detektor eingeschaltet (Vorsicht! nur einschalten, wenn Gas strömt) und der Schreiberausschlag zwischen 0 und 1 einreguliert (Nullinie). (Schreiber Phillips PM 8100, Empfindlichkeit 50 mV, Papiervorschub 25 mm/min). Die Apparatur ist nun meßbereit.

Es sollen käuflicher Salicylsäuremethylester, die Präparate aus Versuch 4.12. und 4.13. sowie Methanol und ein Gemisch von Salicylsäuremethylester und Methanol im Verhältnis 1 : 1 untersucht werden. Man spritzt jeweils 1 µl ein und zeichnet die Chromatogramme auf.

4.5.5. Arbeitsmittel

a) Dünnschichtplatten Sil G/UV_{254} oder Kieselgel HF
2 Trennkammern
Kapillaren
Zerstäuber
Methanol
Diäthyläther
Eisessig
Benzol
Aceton
$FeCl_3$
Salicylsäure
Acetylsalicylsäure

b) Gaschromatograph komplett mit Gasversorgung und Schreiber
2 Mikrolitherspritzen
Salicylsäuremethylester
Methanol

4.5.6. Auswertung

a) Die Chromatogramme werden auf Transparentpapier dokumentiert. Berechnen Sie die R_f-Werte und machen Sie Aussagen über die Reinheit Ihrer Präparate.

b) Interpretieren Sie die gewonnenen Chromatogramme und identifizieren Sie eventuelle Verunreinigungen des Esters. Bestimmen Sie hierzu die Retentionszeiten und berechnen Sie auch die Retentionsvolumina.

4.6. Schmelzpunktbestimmung

4.6.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie den Schmelzpunkt von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure. Untersuchen Sie Proben aus verschiedenen Aufarbeitungsschritten.

4.6.2. Grundlagen

Jedes homogene reine System hat in der Regel unter definierten Bedingungen eine charakteristische Schmelztemperatur, die je nach Art der Bestimmungsmethode sehr genau angegeben werden kann (10^{-2} °C, unter Umständen noch genauer). Einfache Bestimmungsmethoden liefern dagegen meist Schmelzintervalle bis zu einem Grad Celsius. Der Schmelz- oder Erstarrungspunkt eines Stoffes ist diejenige Temperatur, bei der sich die Festsubstanz mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht befindet. Den bei dieser Phasenumwandlung auftretenden Wärmeeffekt bei konstantem Druck nennt man Schmelzenthalpie ΔH_{sl}.

Der Schmelzpunkt einer Substanz ist druckabhängig. Eine genaue Aussage trifft die Clausius-Clapeyron-Gleichung, nach der eine differentielle Änderung des Druckes eine Temperaturänderung nach sich zieht.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V_{m,l} - V_{m,s})}{\Delta H_{m,sl}} \cdot T_{sl}$$

$V_{m,l}$ und $V_{m,s}$ sind die molaren Volumina des betrachteten Stoffes im flüssigen und festen Zustand, die sich in der Regel nur geringfügig unterscheiden. Daher ist die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur relativ gering. Ist $V_{m,l}$ größer als $V_{m,s}$ (dies ist bis auf die Ausnahmen Wasser und Wismut immer der Fall) so ergibt sich für die Gleichung auf der rechten Seite ein positiver Wert. Das bedeutet, daß mit steigendem Druck ($dp > 0$) die Schmelztemperatur zunimmt ($dT > 0$). Somit wäre es notwendig, zu jedem gemessenen Schmelzpunkt den äußeren Druck anzugeben. Unter normalen Bedingungen im Labor sind die druckabhängigen Schmelztemperaturänderungen jedoch so gering und liegen in der Regel niedriger als die Meßgenauigkeit der Thermometer, daß eine Druckangabe entfallen kann.

Eine Verunreinigung der Probe zieht eine Schmelzpunkterniedrigung nach sich, deren Ursache darin liegt, daß die Begleitstoffe wie gelöste Stoffe wirken. Der Erstarrungspunkt einer Lösung liegt aber immer tiefer als der des reinen Lösungsmittels (siehe auch Versuch 4.7.). Dieser Umstand wird beim präparativen Arbeiten zur Reinheitskontrolle durch Schemlzpunktbestimmungen genutzt.

Schmelztemperatur und Aufbau einer Substanz stehen miteinander in Zusammenhang. Vor allem für homologe Stoffe gilt die Regel, daß mit steigender Molmasse auch der Schmelzpunkt steigt. Außerdem beeinflussen Symmetrieeigenschaften den Schmelzpunkt, so schmelzen n-Paraffine höher als die entsprechenden iso-Verbindungen, trans-Verbindungen meist höher als cis-Verbindungen (ORGANIKUM, Autorenkollektiv, 1972.87). Weiterhin steigt der Schmelzpunkt mit dem Assoziationsgrad einer Verbindung. Wasser schmilzt trotz seiner geringen molaren Masse von 18 g/mol bei $0^{o}C$, während Äthanol (46 g/mol) einen Schemlzpunkt von - $114^{o}C$ hat. Dies ist auf die verstärkte Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beim Wasser zurückzuführen.

4.6.3. Prinzip der Methode

Der Schmelzpunkt eines Stoffes ist diejenige Temperatur, bei der Schmelze und Feststoff unter definierten Bedingungen im Gleichgewicht stehen. Die Schmelzpunktbestimmung dient der Charakterisierung von Stoffen, der Reinheitsüberprüfung und unter Umständen auch der Identifizierung organischer Substanzen.

4.6.4. Arbeitsvorschrift

Die feinkristalline oder gepulverte, vor allem auch gut getrocknete Substanz wird etwa 5 mm hoch in ein Schmelzpunktröhrchen eingebracht. Die Kapillare wird so in den Schmelzpunktbestimmungsapparat eingesetzt, daß sich die Probe in Höhe der Quecksilberkugel der Thermometers befindet. Dies wird mit einer durchbohrten Gummischeibe gewährleistet, durch die das Röhrchen gesteckt wird. Die elektrische Heizung der Apparatur kann am Stromversorgungsgerät stufenlos reguliert werden. Aufgeheizt wird mit einer Temperatursteigerung von etwa $5^{o}C$/min, in der Nähe des erwarteten Schmelzpunktes $1^{o}C$/min. Die Schmelztemperatur wird abgelesen, wenn die Probe gerade klar geschmolzen ist (Abb. 4.6.1.).

Ist der Schmelzpunkt einer Substanz nicht bekannt, so sollte man zur Orientierung eine Probebestimmung schnell durchführen. Zur Eichung von Thermometern stehen Schmelzkörper zur Verfügung, die mit großer Reinheit hergestellt werden und genaue Schmelztemperaturangaben tragen.

Vergleichen Sie die Schmelztemperaturen von Proben aus verschiedenen Aufarbeitungsschritten und verfolgen Sie daran die Wirkung der Reinigungsverfahren.

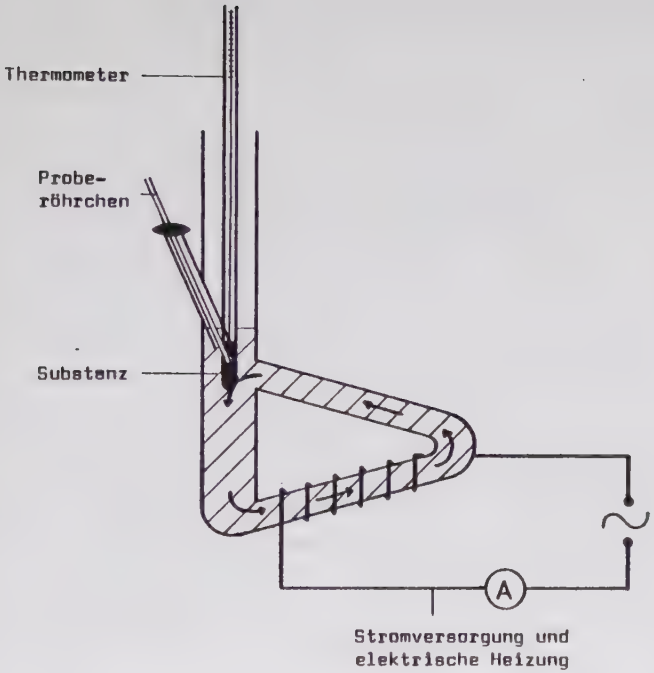


Abb. 4.6.1. Apparatur zur Schmelzpunktbestimmung nach Thiele

4.6.5. Arbeitsmittel

Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Thiele mit elektrischer Heizung und Thermometer 0 + 250°C (Institutseigenbau)

Stromversorgungsgerät

Amperemeter

Schmelzpunktröhrchen

Substanzproben

Silikonöl

4.7. Bestimmung der molaren Masse nach der Siedemethode

4.7.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die molaren Massen von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure nach der Methode der Siedepunktserhöhung.

4.7.2. Grundlagen

Bestimmungen der molaren Massen gehören zu den wichtigsten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden in der Analyse und Strukturaufklärung von Stoffen, heute insbesondere von Naturstoffen und Hochpolymeren. Die Bestimmung nach der Siedemethode beruht auf Effekten, die allein durch die Zahl von Teilchen verursacht werden und nicht von deren Art oder Masse abhängig sind. Dazu gehören z.B. auch die bekannten Methoden nach Victor Meyer und Dumas.

Die molare Masse M einer Verbindung X ist definiert als die Molekülmasse m multipliziert mit der Avogadro-Konstante N_A, die den Wert $6.022\ 10^{23}\ mol^{-1}$ hat.

$$M(X) = m(1X) \cdot N_A \qquad (1)$$

Die Molekülmasse ist die Summe der Massen der in einem Molekül gebundenen Atome. Sie wird nicht in Gramm angegeben, da diese Zahlen sehr klein und unhandlich sind (ein Wasserstoffatom hat die Masse $1.6737\ 10^{-24}$ g), sondern in atomaren Masseneinheiten u, einer relativen Masseneinheit, die auf das Kohlenstoffisotop ^{12}C bezogen ist.

$$1\ u = \frac{m(1\ ^{12}C)}{12} \qquad (2)$$

Die molare Masse M eines Stoffes X hat den gleichen Zahlenwert angegeben in g/mol wie die Masse m des Teilchens X in der Masseneinheit u.

$$M\,(^{12}C) = 12.0000\ g/mol$$
$$m\,(1\ ^{12}C) = 12.0000\ u \qquad (3)$$

Grundlage für die Bestimmung der molaren Masse nach der Methode der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung ist die Tatsache, daß der Dampfdruck über einer Lösung eines Stoffes niedriger ist als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels. Bei der homogenen Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes in einem Lösungsmittel (z.B. Zucker in Wasser) treten zusätzliche Anziehungskräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen auf, die von diesen Teilchen beim Übergang aus der Oberfläche in den Gasraum überwunden werden müssen. Da aus diesem Grunde die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, die in den Dampfzustand übertreten, geringer ist, sinkt der Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur um den Betrag Δp.

$$\Delta p = p_0 - p_L \qquad (4)$$

p_0 ist der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p_L der Dampfdruck über der Lösung. Bei der Lösung fester Stoffe bezieht man sich bei der Betrachtung von Dampfdrücken nur auf das Lösungsmittel, weil nur dieses verdampfbar sein soll und der Dampfdruck gelöster Feststoffe vernachlässigbar klein ist. Das 1. Raoult'sche Gesetz liefert den Zusammenhang zwischen der relativen Dampfdruckerniedrigung ($\Delta p/p_0$) und den Mengenverhältnissen von Lösungsmittel (Stoff 1) und gelöstem Stoff (Stoff 2).

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad (5)$$

n_i = Stoffmenge des Stoffes i

Der Quotient aus der Menge n_i eines Stoffes i und der Summe aller Stoffmengen wird Stoffmengenanteil x_i genannt;

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 \qquad \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1 \right) \qquad (6)$$

damit kürzt man Gleichung (5) ab.

$$\frac{\Delta p}{p_o} = x_2 \qquad (7)$$

Eine andere Form des Raoult'schen Gesetzes, die aus den vorhergehenden Gleichungen gewonnen werden kann, drückt aus, daß der Dampfdruck über einer Lösung nur von dem des Lösungsmittels und seinem Stoffmengenanteil abhängt.

$$p_L = x_1 \cdot p_o \qquad (8)$$

Da am Siedepunkt der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich dem äußeren Druck ist, zieht eine Dampfdruckerniedrigung durch Zugabe eines Stoffes eine Siedepunktserhöhung nach sich. Die Lösung siedet nicht mehr bei T_o (Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels), sondern erst bei T_L (Siedetemperatur der Lösung). Die Differenz ist die Siedepunktserhöhung ΔT_{lg}.

$$\Delta T_{lg} = T_L - T_o \qquad (9)$$

Abbildung 4.7.1. verdeutlicht den Verlauf des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem reinen Lösungsmittel und einer Lösung eines Stoffes in diesem Lösungsmittel.

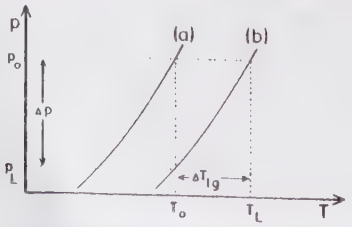


Abb. 4.7.1. Dampfdruckkurve eines reinen Lösungsmittels (a) und einer Lösung (b)

Da sich nun mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung (10) ein Zusammenhang zwischen einer Druckänderung und einer Temperaturänderung herstellen läßt, ist es möglich, aus der Siedepunktserhöhung, die ein Stoff in einer Lösung verursacht, seine molare Masse zu bestimmen. Die Gleichung gilt unter der Voraussetzung, daß ein Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase besteht.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,lg}}{V_{m,g} - V_{m,l}} \cdot \frac{1}{T_{lg}} \qquad (10)$$

Da $V_{m,g}$ groß gegenüber $V_{m,l}$ ist, kann man bei gleichzeitiger Einführung des Differenzenquotienten schreiben:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{m,lg}}{V_{m,g} \cdot T_{lg}} \qquad (11)$$

und mit der Gasgleichung $V_{m,g} = R_m \cdot T/p$ ergibt sich (12)

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{m,lg}}{R_m \cdot T_{lg}^2} \cdot p \qquad (12)$$

Man löst nach ΔT auf und setzt für x_2 n_2/n_1 ein, da in sehr verdünnten Systemen gearbeitet wird.

$$\Delta T_{lg} = \frac{R_m \cdot T_{lg}^2}{\Delta H_{m,lg}} \cdot \frac{\Delta p}{p_o} \qquad (13)$$

$$\frac{\Delta p}{p_o} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{für } n_1 \gg n_2) \qquad (14)$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1} \qquad (14a)$$

So wird Gleichung (13) zu

$$\Delta T_{lg} = \frac{R_m \cdot T_{lg}^2}{\Delta H_{m,lg}} \cdot \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1} \qquad (15)$$

Da der Ausdruck $R_m \cdot T^2_{lg} / \Delta H_{m,lg} \cdot M_1$ für ein bestimmtes Lösungsmittel eine Konstante ist, kann man schreiben:

$$\Delta T_{lg} = \text{const.} \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} \qquad (16)$$

Die molare Masse eines gelösten Stoffes (2) in einem Lösungsmittel (1) ist dann:

$$M_2 = \text{const.} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1}{\Delta T_{lg}} \qquad (17)$$

Die Konstante wird jeweils auf 1000 g Lösungsmittel bezogen und hat die Einheit $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$. Sie drückt aus, um welchen Betrag sich die Siedetemperatur einer Lösung ändert, wenn 1 mol eines Stoffes in 1 kg Lösungsmittel gelöst werden und wird daher als molare Siedepunktserhöhung $E_{m,lg}$ oder ebullioskopische Konstante bezeichnet. Analog kann auch eine Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung aufgestellt werden.

$$M_2 = \text{const.} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1}{\Delta T_{sl}} \qquad (18)$$

Die molare Gefrierpunktserniedrigung $E_{m,sl}$ oder kryoskopische Konstante ist dann diejenige Erniedrigung der Schmelztemperatur, die sich ergibt, wenn 1 mol eines Stoffes in 1 kg eines Lösungsmittels gelöst werden.

Es ist zu betonen, daß die hergestellten Beziehungen nur für ideal verdünnte Lösungen gelten. Außerdem darf der zu untersuchende Stoff in dem verwendeten Lösungsmittel weder assoziieren noch dissoziieren, da dann wegen der Teilchenzahlabhängigkeit des Effektes andere Verhältnisse herrschen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die molaren Siedepunktserhöhungen und Gefrierpunktserniedrigungen einiger Stoffe aufgeführt.

Tab. 4.7.1. Ebullioskopische und kryoskopische Konstanten einiger Lösungsmittel

Lösungsmittel	$E_{m,lg}$ $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$	$E_{m,sl}$ $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
Aceton	1.71	-
Äthanol	1.22	-
Benzol	2.54+	5.065+
Essigsäure	3.07	3.9
Kampfer	6.09+	40.0+
Wasser	0.512	1.858+

(Die mit einem "+" versehenen Werte stammen aus dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker (D'ANS/LAX, 1967), die übrigen Werte aus dem Handbook of Chemistry and Physics (WEAST, R.C., 1973/74))

4.7.3. Prinzip der Methode

Der Dampfdruck einer Lösung eines Stoffes ist kleiner als der des reinen Lösungsmittels, wobei die Dampfdruckerniedrigung unmittelbar der Konzentration des gelösten Stoffes proportional ist. Eine Dampfdruckerniedrigung bei konstanter Temperatur bewirkt eine Siedepunktserhöhung bei konstantem Druck. Diese Siedepunktserhöhung einer Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel wird zur Bestimmung der molaren Masse verwendet.

4.7.4. Arbeitsvorschrift

Die Apparatur wird nach Abbildung 4.7.2. zusammengebaut und mit etwa 20 ml Aceton gefüllt. Dazu werden noch zwei Siedesteinchen gegeben, um ein gleichmäßiges Sieden zu erreichen. Anschließend

wird die Apparatur in ein Wasserbad von etwa 65°C eingesetzt und die Kühlung angestellt. Die Siedetemperatur, die sich nach einiger Zeit einstellt, wird mehrere Male in Abständen von einer Minute auf 10^{-2} K genau abgelesen. Zur Berechnung der molaren Masse wird der Mittelwert aus fünf Ablesungen verwendet. Anschließend wird die Apparatur geleert und getrocknet.

Man wiegt etwa 2 g Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure direkt in die Apparatur ein (Wägegenauigkeit 5 mg), setzt diese in die Halterung und reguliert die Kühlung ein. Nun werden genau 20 ml Aceton einpipettiert und die Einfüllöffnung wird schnell verschlossen, um eine Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden. Die Messung erfolgt in gleicher Weise, wie beim ersten Teil des Versuches. Die Ablesungen dürfen natürlich erst vorgenommen werden, wenn der gesamte Feststoff im Lösungsmittel gelöst ist.

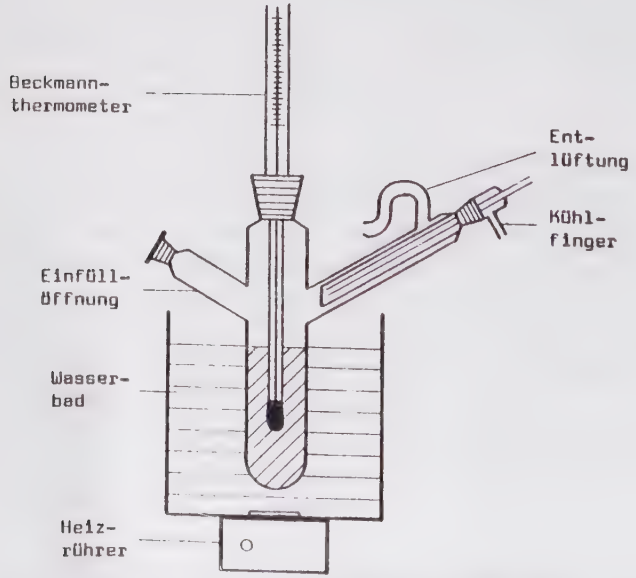


Abb. 4.7.2. Apparatur zur Bestimmung der molaren Masse nach der Siedemethode

4.7.5. Arbeitsmittel

Apparatur zur Bestimmung der molaren Masse nach der Siedemethode mit Kühlfinger, Beckmannthermometer und Ableselupe

Aluminiumtopf 14 cm Ø
Magnetheizrührer mit Rührstab
Thermometer 0 + 100°C
Aceton reinst
Salicylsäure
Acetylsalicylsäure
Siedesteinchen

4.7.6. Auswertung

Machen Sie sich die Arbeitsweise eines Beckmannthermometers klar. Bestimmen Sie ΔT_{lg} und berechnen Sie die molare Masse der untersuchten Substanzen ($\rho_{Aceton} = 0.791\ g/cm^3$).

4.8. Bestimmung der Dissoziationskonstanten durch potentiometrische Titration

4.8.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Dissoziationskonstante der Salicylsäure oder der Acetylsalicylsäure durch Auswertung einer potentiometrischen Titration.

4.8.2. Grundlagen

Als elektrolytische Dissoziation bezeichnet man den reversiblen Zerfall eines Stoffes in einem Lösungsmittel in seine Ionen. Da es sich bei solchen Reaktionen meist um Säure-Base Gleichgewichte handelt, wird der Ausdruck Dissoziation häufig durch den Begriff Protolyse ersetzt. Schwache Elektrolyte unterscheiden sich von den starken dadurch, daß sie auch bei großer Verdünnung nur unvollständig dissoziiert sind. In einer solchen Elektrolytlösung besteht zwischen den undissoziierten Teilchen (hier beim Beispiel einer Säure HA) und den Ionen $H_3O^{\oplus}$ und $A^{\ominus}$ ein dynamisches Gleichgewicht.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + A^{\ominus} \qquad (1)$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Reaktionsgleichung liefert die Gleichgewichtskonstante K':

$$K' = \frac{c(H_3O^{\oplus}) \cdot c(A^{\ominus})}{c(HA) \cdot c(H_2O)} \qquad (2)$$

Da die Konzentration des Wassers in verdünnten Lösungen praktisch konstant ist (55.5 mol/l, bei der Dissoziation einer schwachen

Säure der Konzentration 0.1 mol/l ragieren weniger als 0.001 mol Wasser zu $H_3O^{\oplus}$), kann dieser Faktor mit in die Konstante übergehen und man erhält die Dissoziationskonstante der schwachen Säure.

$$K = K' \cdot c(H_2O) = \frac{c(H_3O^{\oplus}) \cdot c(A^{\ominus})}{c(HA)} \qquad (3)$$

In erster Näherung kann die Konzentration c angegeben werden. Berücksichtigt man die interionische Wechselwirkung, so muß man anstelle der Konzentrationen die Aktivitäten a verwenden, die durch einen Faktor f, den Aktivitätskoeffizienten, mit der Konzentration verknüpft sind.

$$a = c \cdot f \qquad (4)$$

Für verdünnte Lösungen gilt jedoch $a \approx c$. Das Logarithmieren von Gleichung (3) liefert den Ausdruck

$$\lg K = \lg c(H_3O^{\oplus}) + \lg \frac{c(A^{\ominus})}{c(HA)} \qquad (5)$$

bzw. mit (-1) multipliziert den Ausdruck (5a).

$$- \lg K = - \lg c(H_3O^{\oplus}) - \lg \frac{c(A^{\ominus})}{c(HA)} \qquad (5a)$$

Mit der Konvention, daß der negative dekadische Logarithmus eines Wertes X als pX-Wert bezeichnet wird ($- \lg X = pX$), entsteht aus (5a) die Beziehung (6), die allgemein als Henderson-Hasselbach-Gleichung bekannt ist und bei der Bestimmung von pK-Werten angewendet werden kann.

$$pK = pH + \lg \frac{c(HA)}{c(A^{\ominus})} \qquad (6)$$

$$\left(- \lg \frac{c(A^{\ominus})}{c(HA)} = + \lg \frac{c(HA)}{c(A^{\ominus})} \right) \qquad (6a)$$

Eine solche Bestimmung kann z.B. aus der Neutralisationskurve der Reaktion einer Säure, in unserem Falle Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure, mit Natronlauge erfolgen. Bei dieser Reaktion entstehen die Natriumsalze der Säuren (A = Salicylat-/ Acetylsalicylatanion).

$$HA + NaOH \longrightarrow NaA + H_2O \qquad (7)$$

Trägt man den pH-Wert der Lösung im Verlauf der Titration gegen den Verbrauch an Natronlauge auf, entsteht das folgende Bild.

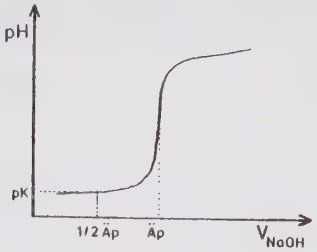


Abb 4.8.1. Titrationskurve einer Säure mit einer Base

Der Wendepunkt dieser Titrationskurve ist der Äquivalenzpunkt der Reaktion, der in einer Auftragung von $\Delta pH/\Delta V$ gegen den Verbrauch an Natronlauge leicht aufzufinden ist.

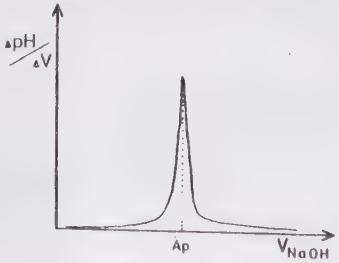


Abb. 4.8.2. Erste Ableitung der Titrationskurve in Abb. 4.8.1.

Nach Gleichung (7) erzeugt eine bestimmte Menge an $OH^{\ominus}$-Ionen die gleiche Menge an Säurerestanionen $A^{\ominus}$.

$$HA + OH^{\ominus} \longrightarrow A^{\ominus} + H_2O \qquad (8)$$

An der Stelle, an der die Hälfte der Säure HA neutralisiert ist, gilt

$$c(HA) = c(A^{\ominus}) \qquad (9)$$

und die Gleichung (6) vereinfacht sich wegen $\lg \frac{c(HA)}{c(A^{\ominus})} = \lg 1$ und $\lg 1 = 0$ zu Ausdruck (10).

$$pH = pK \qquad (10)$$

Der pK-Wert einer schwachen Säure ist somit gleich dem pH-Wert an der Stelle halber Äquivalenz (Halbäquivalenzpunkt) und kann somit graphisch aus den in den Abbildungen 4.8.1. und 4.8.2. skizzierten Auftragungen bestimmt werden.

Genaue pH-Messungen werden üblicherweise mit sogenannten Glaselektroden vorgenommen, das sind Elektroden, deren Potential eine Funktion der $H_3O^{\oplus}$-Ionenkonzentration in der umgebenden Lösung ist. In Verbindung mit einem empfindlichen Meßgerät wird eine solche Elektrode mit Pufferlösungen bekannten pH-Wertes geeicht und ermöglicht dann schnelle pH-Wertbestimmungen.

4.8.3. Prinzip der Methode

Die geeignete Darstellung des pH-Verlaufes einer Säure-Base-Titration liefert den Äquivalenzpunkt der Reaktion (Konzentrationsbestimmung) und den pK-Wert der Säure oder Base (Stoffkonstantenbestimmung).

4.8.4. Arbeitsvorschrift

Das pH-Meßgerät wird entsprechend der Firmenvorschrift mit Pufferlösungen pH 4.0 und pH 6.9 oder 7.0 geeicht. Es soll besonders darauf geachtet werden, daß bei jedem Wechsel von Lösungen die Glaselektrode gut mit Wasser abgespült wird. 5 ml der jeweiligen Säure in Aceton c = 0.1 mol/l werden mit Wasser im Titrationsgefäß soweit verdünnt, daß die Glaselektrode etwa 2 cm in die Lösung eintaucht und zwischen Gefäßboden und Elektrode Raum für den Magnetrührstab bleibt. Die Zugabe der Natronlauge der Konzentration 0.1 mol/l erfolgt mit Hilfe einer Bürette in Schritten von 0.5 ml. Nach jeder Laugenzugabe muß die Einstellung des pH-Wertes am Meßgerät abgewartet werden (30 - 60 sec). Die Titration wird dreimal durchgeführt. Bei der zweiten und dritten Ausführung sollte um den Äquivalenzpunkt und den Halbäquivalenzpunkt herum in Schritten zu 0.2 ml titriert werden, um zu genaueren Werten zu gelangen. Nach Zugabe von 9 - 10 ml Lauge ist die Titration beendet.

4.8.5. Arbeitsmittel

pH-Meßgerät mit pH-Glaselektrode
Bürette 10 ml
Magnetrührer mit Rührstab
Standzylinder 50 ml (Titrationsgefäß)
Natronlauge c(NaOH) = 0.1 mol/l
Pufferlösungen pH 4.0, 6.9 oder 7.0
Salicylsäure
Acetylsalicylsäure
Aceton reinst

4.8.6. Auswertung

Aus den Meßwerten jeder Titration werden zwei graphische Darstellungen angefertigt, in denen der jeweilige pH-Wert gegen den korrespondierenden Verbrauch an Natronlauge und $\Delta pH/\Delta V_{NaOH}$ gegen den Verbrauch an Natronlauge aufgetragen werden. Multipliziert man den Laugenverbrauch am Äquivalenzpunkt mit 0.5 (Halbäquivalenzpunkt) und sucht an dieser Stelle in der graphischen Darstellung den pH-Wert auf, so erhält man unmittelbar der pK-Wert der jeweiligen Säure. Es wird ein Mittelwert aus drei Bestimmungen gebildet.

Interpretieren Sie die Unterschiede der pK-Werte der beiden untersuchten Säuren.

4.9. Bestimmung der Neutralisationsenthalpie

4.9.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Neutralisationsenthalpie der Reaktion von Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure mit Natronlauge.

4.9.2. Grundlagen

Ein Stoffumsatz, wie ihn eine chemische Reaktion darstellt, ist immer mit einem Energieumsatz gekoppelt, bei dem entweder Energie frei werden oder verbraucht werden kann. Diese Energie kann entweder in Form von Wärme, elektrischer Energie, elektromagnetischer Strahlung oder in Form von mechanischer Arbeit (Volumenarbeit) ausgetauscht werden. Wird bei geeigneter Versuchsanordnung der Energieumsatz derart geführt, daß nur eine Energieform ausgetauscht wird, lassen sich diese Umsätze relativ leicht bestimmen.

Reaktionswärmen können dadurch bestimmt werden, daß die in einem Reaktionsraum befindlichen Stoffe ihre Energie mit einer definierten "Umgebung" austauschen. Verläuft die Reaktion exotherm, so erhöht sich die Umgebungstemperatur, verläuft sie endotherm, so erniedrigt sich die Temperatur dieser Umgebung. Als Umgebung können z.B. Kalorimeter verwendet werden, gut isolierte Gefäße, die oft mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Als Kalorimeterflüssigkeit dient in vielen Fällen Wasser. Bei Kenntnis der Wärmekapazität C des Kalorimeters, das ist diejenige Wärmemenge, die der Apparatur zugeführt werden muß, um ihre Temperatur um ein Kelvin zu erhöhen, ist es nun möglich, die Wärmemenge Q zu berechnen, die bei einer chemischen Reaktion umgesetzt wird.

$$Q = C \cdot \Delta T \qquad (1)$$

Die Bestimmung der Wärmekapazität eines solchen Kalorimeters erfolgt am einfachsten mit Hilfe elektrischer Energie. Das Kalorimeter wird mit einem Tauchsieder versehen und eine bestimmte Zeit t elektrisch beheizt. Spannung U, Stromstärke I und die Temperaturerhöhung ΔT werden gemessen. Es gilt dann:

$$Q = U \cdot I \cdot t \qquad (2)$$

und mit Gleichung (1)

$$C \cdot \Delta T = U \cdot I \cdot t \qquad (3)$$

oder

$$C = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} \qquad (4)$$

Für die bei einer chemischen Umsetzung freiwerdende Reaktionswärme ergibt sich damit Gleichung (5).

$$Q = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T_{Eichung}} \cdot \Delta T_{Reaktion} \qquad (5)$$

Je nach dem, ob die Reaktion bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck durchgeführt wurde, müssen die Werte für die Reaktionswärme Q unterschiedlich gedeutet werden. Wird für die Reaktion ein Bombenkalorimeter, dies ist ein Reaktionsgefäß mit einem druckdichten, geschlossenen Reaktionsraum mit konstantem Volumen, verwendet, so ergibt sich mit dem I. Hauptsatz der Thermodynamik und der Bedingung $\Delta V = 0$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \qquad (6)$$

$$\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V \qquad (7)$$

$$\Delta U = \Delta Q \qquad (8)$$

ΔU ist dabei die Änderung der inneren Energie des Systems, ΔQ die ausgetauschte Wärme und ΔW die ausgetauschte Volumenarbeit oder elektrische Arbeit. Die unter diesen Bedingungen ausgetauschte Wärme ΔQ stellt demnach direkt die Änderung der inneren Energie ΔU dar.

Wird in einem offenen Kalorimeter unter konstantem Druck gearbeitet, so gilt

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V) \qquad (9)$$

oder aufgelöst

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V + V \cdot \Delta p \qquad (10)$$

Unter der Bedingung, daß Gleichung (7) Gültigkeit hat (nur Volumenarbeit zusätzlich), gilt bei konstantem Druck der Ausdruck (11).

$$\Delta H = \Delta Q \qquad (\text{Für } \Delta p = 0 \text{ und damit } V \cdot \Delta p = 0) \qquad (11)$$

Das bedeutet, daß bei gleichbleibendem Druck, z.B. Atmosphärendruck, die ausgetauschte Reaktionswärme gleich der Änderung der Enthalpie des Systems ist. Da viele chemische Umsetzungen unter konstantem Druck durchgeführt werden, ergibt sich aus der Bestimmung der Reaktionswärmen unmittelbar die Reaktionsenthalpie. Dies ist auch bei der im Folgenden besprochenen Reaktion der Fall.

Unter Neutralisation versteht man die Reaktion äquivalenter Mengen einer Säure mit einer Base. Dabei reagieren die $H^{\oplus}$- und die $OH^{\ominus}$-Ionen zu undissoziiertem Wasser, während die zugehörigen Gegenionen (Metallkationen oder Säurerestanionen) in wässriger Lösung unverändert bleiben ($S^{\ominus}$ = Säurerest, $Me^{\oplus}$ = Metallion).

$$H^{\oplus} + S^{\ominus} + Me^{\oplus} + OH^{\ominus} \longrightarrow H_2O + Me^{\oplus} + S^{\ominus} \qquad (12)$$

Der Energieumsatz dieser Neutralisationsreaktion wird also in erster Linie durch die Bildung des Wassers aus Proton bzw. Hydroniumion und Hydroxidion bestimmt, die Reaktionswärme dieser Umsetzung ist somit nichts anderes als die Bildungswärme des Wassers aus seinen Ionen.

$$H^{\oplus} + OH^{\ominus} \longrightarrow H_2O \qquad (13)$$

$$\Delta H_m = -57.4 \text{ kJ/mol}$$

$$H_3O^{\oplus} + OH^{\ominus} \longrightarrow 2\ H_2O \qquad (13a)$$

Weiterhin können noch andere Vorgänge wie Dissoziation, Assoziation, Hydratation und Solvatation den Energieumsatz der Neutralisationsreaktion entscheidend beeinflussen. Da bei der Reaktion starker Säuren mit starken Basen, die vollständig dissoziiert sind, solche genannten Nebeneffekte gering sind, ist die Neutralisationsenthalpie in diesen Fällen von der Art der reagierenden Partner unabhängig.

Zur Messung der Neutralisationsenthalpie wird ein offenes Kalorimeter verwendet. Als Thermometer dient in der Regel ein Beckmann-Thermometer, da zur Vermeidung von Nebeneffekten in relativ verdünnten Lösungen gearbeitet werden muß, weiterhin sollen die Temperaturänderungen möglichst gering sein, um Fehler durch Abstrahlung von Wärme aus dem Kalorimeter an die Umgebung zu vermeiden. Abbildung 4.9.1. zeigt ein Kalorimeter, das geeignet ist, Neutralisations-, Lösungs-, Verdünnungs- und Mischungsenthalpieen zu bestimmen. Der Tauchsieder dient zur Eichung (s.o.) und verbleibt auch im Verlauf der Messungen in der Apparatur, da er selbst zur Wärmekapazität des Systems beiträgt. Die Reaktionspartner müssen vor Beginn der Reaktion exakt gleiche Temperatur aufweisen, da sonst eine Verfälschung der Meßwerte erfolgt. Der dazu notwendige Temperaturausgleich kann auf zwei Wegen bewirkt werden. Man bestimmt die Temperatur des einen Partners, der sich bereits in der Kalorimeterapparatur befindet und temperiert den

zweiten Partner durch geringfügiges Erwärmen oder Abkühlen auf exakt den gleichen Wert (FÖRSTERLING, H.-D. et al, 1971.136), oder man setzt den einen Partner in einem gesonderten Gefäß (Abb. 4.9.1.) in die Lösung des anderen ein, bewirkt so Temperaturausgleich und läßt die Partner miteinander zur Reaktion kommen, indem man den Inhalt des Gefäßes in den Reaktionsansatz überführt (z.B. durch Ausblasen).

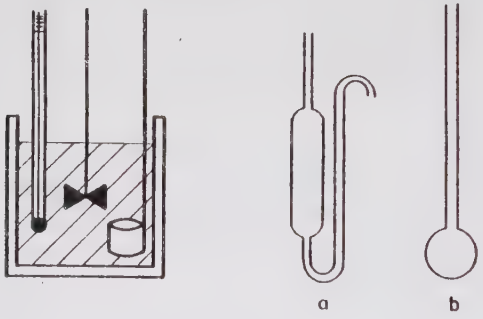


Abb. 4.9.1. Offenes Flüssigkeitskalorimeter mit Tauchsieder, Thermometer und Rührwerk, daneben eine Einlaufpipette (a) und eine Ampulle (b) zur Aufnahme eines der Reaktionspartner.

4.9.3. Prinzip der Methode

Die Wärme, die bei der Reaktion einer Säure mit einer Base frei wird, kann in einem offenen Kalorimeter direkt als Temperaturerhöhung gemessen werden.

4.9.4. Arbeitsvorschrift

Wir verwenden bei diesem Versuch ein Kalorimetergefäß von etwa 250 ml Inhalt mit einem Holzmantel, einen Magnetrührer und ein Beckmannthermometer. Die elektrische Heizung besteht aus zwei ineinandergeschobenen Reagenzgläsern, von denen das innere mit einer Heizwicklung versehen ist, eine Füllung aus Silikonöl sorgt für besseren Temperaturausgleich (EUCKEN, A. et al, 1952. 64). Das trockene Kalorimeter wird mit genau 200 ml Natronlauge der Konzentration 0.1 mol/l gefüllt. Genau 20 ml der zu untersuchenden Säure in Aceton (c ≈ 1.0 mol/l) werden in ein mit einem Stopfen oder besser mit Parafilm verschlossenes Reaktionsrohr pipettiert, an das oben über einen durchbohrten Stopfen ein Gummigebläse angeschlossen ist. Dieses Einlaufgefäß wird zusammen mit Heizung und Thermometer durch die entsprechenden Bohrungen im Styroporddeckel geschoben und so in das Kalorimeter eingesetzt (Abb. 4.9.2.).

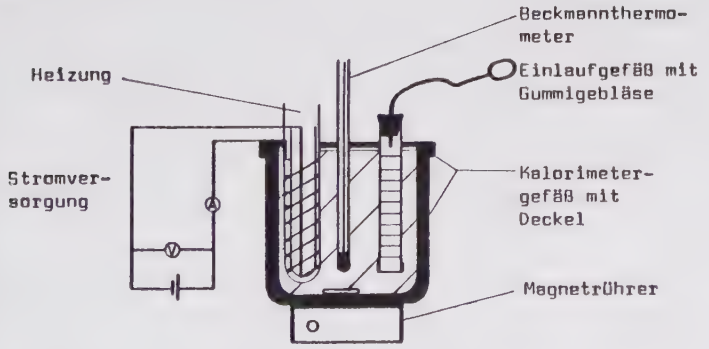


Abb. 4.9.2. Kalorimeter zur Ausführung der Messungen

Man gewährleistet unter ständigem Rühren Temperaturausgleich und liest schließlich alle 30 sec die Temperatur am Beckmannthermometer ab (Aufnahme einer Temperatur-Zeit-Kurve, s.u.). Weist diese einen gleichmäßigen Gang auf (Vorperiode), vereinigt

man die Reaktionspartner durch Ausblasen des Rohres (Hauptperiode). Die Messung ist beendet, wenn die Temperaturen wieder einen gleichmäßigen Gang aufweisen (Nachperiode). In gleicher Weise wird die Mischungswärme von Natronlauge und Aceton bestimmt, die später als Blindwert abgezogen werden muß.

Im Anschluß an jede Bestimmung erfolgt die Eichung der Apparatur durch Aufheizen um etwa 2 K mit Hilfe von Gleichspannung. Dazu ist es notwendig, neben der Temperatur-Zeit-Kurve Spannung und Stromstärke (etwa 10 V, 1A) und die genaue Aufheizdauer festzuhalten.

4.9.5. Arbeitsmittel

Kalorimeter komplett mit Beckmannthermometer, Heizung, Rührwerk, Stromversorgung, Voltmeter und Amperemeter

Reaktionsrohr
Gummigebläse
Stoppuhr
Natronlauge c(NaOH) = 0.1 mol/l
Salicylsäure
Acetylsalicylsäure
Aceton
Parafilm

4.9.6. Auswertung

Die Aufnahme einer Temperatur-Zeit-Kurve liefert einen Verlauf, wie ihn Abbildung 4.9.3. darstellt. Der Temperaturgang entsteht durch Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung und wird durch diese Art der graphischen Bestimmung von ΔT mit berück-

sichtigt und weitgehend ausgeglichen. Verlängert man die Temperaturverläufe der Vor- und Nachperiode jeweils in Richtung der Zeitachse, so ergibt sich die Temperaturdifferenz ΔT in erster Näherung aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit der Senkrechten zu dem Zeitpunkt, an dem die Hälfte der Temperaturänderung erfolgt ist (EUCKEN, A. et al, 1964.57-8, KEMPTER, G. et al, 1973.74).

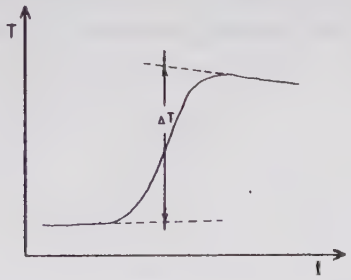


Abb. 4.9.3. Temperatur-Zeit-Kurve und ihre Auswertung

Bestimmen Sie den Wärmeumsatz der durchgeführten Neutralisationsreaktion, indem Sie zunächst die Temperaturdifferenz für die Mischung von Aceton und Wasser berücksichtigen und aus dem verbleibenden Wert unter Einbeziehung der Wärmekapazität der Apparatur die Neutralisationsenthalpie pro Mol umgesetzter Partner berechnen.

4.9.7. Anmerkung

Die auf diese Weise gewonnenen Werte für die Neutralisationswärmen von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure können nicht mit anderen Werten verglichen werden, die durch Umsatz in rein wässrigem Medium gewonnen wurden, da durch Reaktion in diesem vorgestellten System, das 9 %ig an Aceton ist, weitere Effekte auftreten können, die durch den Abzug des Blindwertes der Mischung von Aceton mit Natronlauge nicht eliminiert werden können. Wir haben jedoch aus methodischen Gründen nicht auf diesen Versuch verzichten wollen.

4.10. Konduktometrische Titration

4.10.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie mit Hilfe der Methode der konduktometrischen Titration die Menge an Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure in einer Lösung.

4.10.2. Grundlagen

Leitfähigkeitsmessungen werden in vielerlei Hinsicht zur Untersuchung der Stoffe und ihrer Veränderungen herangezogen. Neben der Bestimmung stoffspezifischer Größen, wie z.B. Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Stoffe, läßt sich die konduktometrische Konzentrationsmessung auch in der Kinetik chemischer Reaktionen, bei der Untersuchung von Transporterscheinungen sowie in der analytischen Chemie einsetzen. Zu den apparativ einfachsten Verfahren der Leitfähigkeitsuntersuchungen gehört die konduktometrische Titration, bei der die Leitfähigkeit einer Lösung in Abhängigkeit von einer definierten Reagenszugabe den Verlauf der durchgeführten Reaktion indiziert. Auf diese Weise können z.B. Säure-Base-Titrationen in stark gefärbten oder trüben Lösungen, in denen Farbumschläge von Indikatoren nicht mehr beobachtet werden können, z.B. Abwässern, durchgeführt werden.

Der Widerstand R eines metallischen Leiters (Leiter I. Klasse) ist gegeben durch die Beziehung

$$\text{Widerstand} = \frac{\text{Länge des Leiters}}{\text{Querschnitt des Leiters}} \cdot \text{spezifischer Widerstand} \qquad (1)$$

$$R = \frac{l}{q} \cdot \rho \qquad (1a)$$

Der spezifische Widerstand ist eine Stoffkonstante und hat für jedes Metall einen anderen Wert. Die obige Gleichung ist auch für Elektrolytlösungen (Leiter II. Klasse) gültig, deren Widerstand zwischen inerten Elektroden, z.B. Platinblechen, gemessen wird. l steht dann für den Elektrodenabstand und q ist die Elektrodenoberfläche bzw. der Querschnitt der Flüssigkeitssäule zwischen den Elektroden (Abbildung 4.10.1.).

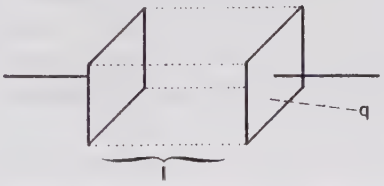


Abb. 4.10.1. Leitfähigkeitsmessung in Flüssigkeiten

Bei Leitern II. Klasse wird üblicherweise als Meßgröße die Leitfähigkeit Λ verwendet, die der Kehrwert des Widerstandes ist.

$$\Lambda = \frac{1}{R} \qquad (2)$$

Die stoffspezifische Größe ist die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$, für die gilt

$$\varkappa = \frac{1}{\rho} \qquad (3)$$

und

$$\varkappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{q} \qquad (3a)$$

Für die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung ergibt sich damit Ausdruck (4).

$$\Lambda = \frac{q}{l} \cdot \varkappa \qquad (4)$$

Der Quotient l/q ist für ein bestimmtes unveränderliches Elektrodenpaar (Meßzelle) konstant und wird Widerstandskapazität C bzw. Zellkonstante genannt, die durch Eichmessungen mit Lösungen bekannter Leitfähigkeit bestimmt werden kann.

$$C = \frac{l}{q} \tag{5}$$

$$C = \frac{\varkappa}{\Lambda} \tag{5a}$$

Die spezifische Leitfähigkeit ist von der Anzahl der Ionen in der Volumeneinheit abhängig und wächst mit steigender Temperatur, da die Beweglichkeit der Ionen durch die Verringerung der Viskosität zunimmt. Neben der spezifischen Leitfähigkeit, die die Leitfähigkeit einer normierten Volumeneinheit darstellt, werden auch noch die stoffmengenbezogenen Größen definiert, die auf ein Mol bzw. ein Äquivalent, gelöst in einem Liter Lösung, bezogen sind. Es gilt dann für die molare Leitfähigkeit Λ_m eines Stoffes X:

$$\Lambda_m = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c(X)} \tag{6}$$

und für die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} eines Stoffes X mit der Äquivalentzahl z^* [1]:

$$\Lambda_{eq} = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c(eq)} \tag{7}$$

$$eq = \frac{1}{z^*} \cdot X \tag{7a}$$

Der Faktor 1000 ist in den Gleichungen notwendig, da die spezifische Leitfähigkeit auf das Volumen von 1 cm^3 bezogen ist. Die Äquivalentleitfähigkeit wächst mit steigender Temperatur und Verdünnung. Bei unendlicher Verdünnung der Lösung strebt sie einem Grenzwert Λ_∞ zu, der ein stoffspezifischer Wert ist und z.B. graphisch bestimmt werden kann. Die Äquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyten (Dissoziationsgrad größer 0.5)

---

[1] "Das Äquivalent ist der Bruchteil $1/z^*$ ...

nähert sich bereits im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} mol/l der Grenzleitfähigkeit, während diese bei schwachen Elektrolyten (Dissoziationsgrad kleiner 0.01) erst bei großer Verdünnung erreicht wird ($c < 10^{-6}$ mol/l). Wertebeispiele für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit zeigt Tabelle 4.10.1., während Abbildung 4.10.2. die Kurvenverläufe verdeutlicht und eine Möglichkeit der Bestimmung der Grenzleitfähigkeit von starken Elektrolyten aufzeigt.

Tab. 4.10.1. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit bei 18°C (NÄSER, K.-H., 1971.312)

c	$\Lambda_{eq}(KCl)$	$\Lambda_{eq}(CH_3COOH)$
mol/l	$\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	
1	98.2	1.32
10^{-1}	111.9	4.6
10^{-2}	122.5	14.3
10^{-3}	127.3	41.0
10^{-4}	129.1	107.0
0	130.1	349.5

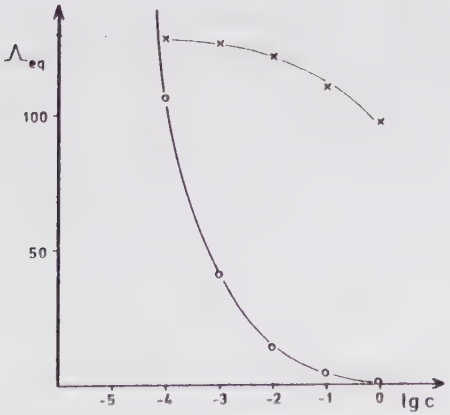


Abb. 4.10.2. Äquivalentleitfähigkeiten von Kaliumchlorid- (×) und Essigsäurelösungen (o)

Insgesamt ist die Leitfähigkeit eines Elektrolyten abhängig von der Art und Konzentration der Ladungsträger, von der Wertigkeit der Ladungsträger, von der Temperatur, der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in einem Potentialgefälle und von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

In einer Lösung hat jedes Ion eine bestimmte Ionenäquivalentleitfähigkeit λ_{eq}. Die Gesamtleitfähigkeit Λ_{eq} eines Elektrolyten, z.B. NaCl, setzt sich additiv aus den einzelnen Ionenleitfähigkeiten zusammen.

$$\lambda_{eq}(NaCl) = \lambda_{eq}(Na^{\oplus}) + \lambda_{eq}(Cl^{\ominus}) \qquad (8)$$

Entsprechendes gilt auch für die Grenzleitfähigkeiten.

$$\lambda_{\infty}(NaCl) = \lambda_{\infty}(Na^{\oplus}) + \lambda_{\infty}(Cl^{\ominus}) \qquad (9)$$

Die größten Werte der Ionenleitfähigkeiten haben $H^{\oplus}$- und $OH^{\ominus}$-Ionen. Sie sind bis zu zehn mal größer als die anderer Anionen und Kationen.

Nach diesen Vorüberlegungen können die Leitfähigkeitskurven von Lösungen im Verlauf von Neutralisationsreaktionen leicht interpretiert werden. Betrachten wir die Titration einer starken Säure mit einer starken Base, so werden praktisch Ionen hoher Beweglichkeit ($H^{\oplus}$-Ionen) gegen Ionen geringerer Beweglichkeit (Kationen der Base) ausgetauscht, da sich $H^{\oplus}$- und $OH^{\ominus}$-Ionen neutralisieren. Als Folge dieser Vorgänge sinkt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt ab und steigt dann wieder stark an, da die Gesamtzahl der Ionen in der Lösung nur noch zunimmt. Aus dem Minimum der Leitfähigkeit, das den Äquivalenzpunkt anzeigt, läßt sich die Menge der vorgelegten Säure ermitteln, wenn der Titer der Base bekannt ist. Dieses Minimum läßt sich graphisch durch Extrapolation der Kurvenäste ermitteln (Abb. 4.10.3.).

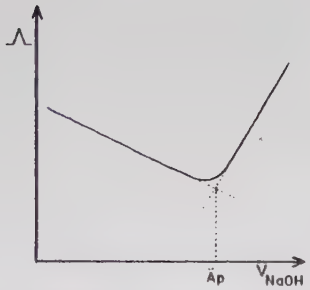


Abb. 4.10.3. Leitfähigkeitstitration einer starken Säure mit einer starken Base

Für die Titration einer schwachen Säure (z.B. Essigsäure, Salicylsäure, Acetylsalicylsäure) mit einer starken Base ergibt sich ein etwas komplzierteres Kurvenbild.

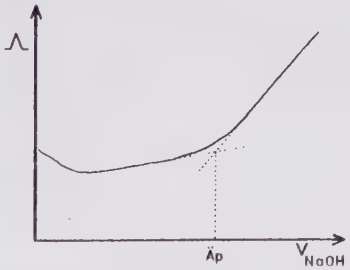


Abb. 4.10.4. Leitfähigkeitstitration einer schwachen Säure mit einer starken Base

Zu Beginn der Titration ist die Leitfähigkeit der Lösung auf Grund der geringen Dissoziation der schwachen Säure klein und es bildet sich bei der Zugabe von Base nur Wasser und das dissoziierte Salz, wodurch die Leitfähigkeit sinkt und die Dissoziation der Säure zurückgedrängt wird. Bei weiterer Basenzugabe nimmt nun die Ionenkonzentration in der Lösung langsam zu, sodaß die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt schwach ansteigt. Hier sind nun alle $H^{\oplus}$-Ionen der vorgelegten Säure neutralisiert und die Leitfähigkeit steigt stärker an, da bei weiterer Basenzugabe keine Reaktion mehr stattfindet und lediglich die Gesamtzahl der Ionen steigt.

Zur Untersuchung von Leitfähigkeiten verwendet man Schaltungen, mit deren Hilfe bekannte Widerstände mit dem unbekannten Widerstand der Meßzelle in der Lösung verglichen werden und arbeitet mit Wechselspannung mittlerer Frequenz, um Elektrolysevorgänge an den Elektroden zu unterdrücken.

4.10.3. Prinzip der Methode

Bei der Leitfähigkeitstitration wird die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung in Abhängigkeit von der Zugabe einer Reagenslösung beobachtet. Die Auswertung einer so erhaltenen Titrationskurve liefert den Äquivalenzpunkt der durchgeführten Reaktion.

4.10.4. Arbeitsvorschrift

Der Meßkolben mit der ausgegebenen Probelösung, die Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure enthält, wird mit Aceton bis zur Eichmarke aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden in das Titrationsgefäß pipettiert und mit Wasser soweit verdünnt, daß die Leitfähigkeitsmeßzelle gut mit Flüssigkeit bedeckt ist. Es wird mit Natronlauge der Konzentration 0.5 mol/l in Schritten von 0.2 ml titriert. Da die Elektrode mit einem Glasmantel geschützt ist, wird sie nach jeder Laugenzugabe kurz aus der Lösung gehoben, um eine schnellere Durchmischung und damit Einstellung des Meßwertes zu erreichen. Die abgelesenen Widerstandswerte werden in Abhängigkeit von der Reagenszugabe in ein Protokoll eingetragen. Drei Titrationen werden zur Auswertung herangezogen.

4.10.5. Arbeitsmittel

Leitfähigkeitsmeßgerät mit Leitfähigkeitsmeßzelle
Magnetrührer mit Rührstab
Bürette 5 ml
Natronlauge c(NaOH) = 0.5 mol/l
Salicylsäure
Acetylsalicylsäure

4.10.6. Auswertung

Berechnen Sie aus den abgelesenen Widerstandswerten die Leitfähigkeiten. Tragen Sie diese gegen den Laugenverbrauch in eine Graphik ein. Der Schnittpunkt der Kurvenäste (Minimum der Kurven) wird durch zeichnerische Extrapolation der geradlinigen Teile der Kurven gewonnen. Seine Projektion auf die x-Achse liefert den Laugenverbrauch am Äquivalenzpunkt. Geben Sie an, wieviel mg der jeweiligen Säure in den Kolben eingewogen wurden.

4.11. Hydrolyse der Acetylsalicylsäure

4.11.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie experimentell die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Acetylsalicylsäure bei 100°C.

4.11.2. Grundlagen

Bei der Untersuchung chemischer Reaktionen spielen verschiedene Aspekte eine Rolle. Zunächst ist es wichtig, einen Reaktionsablauf vollständig mit seinen Ausgangsstoffen und Endprodukten sowie eventuellen Zwischenprodukten aufzuklären. Gegenstand von Untersuchungen ist weiterhin oft die Frage nach der Geschwindigkeit einer betrachteten Reaktion.

Die chemische Kinetik befaßt sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Umsetzungen und mit den Möglichkeiten, diesen zu beeinflussen. Maß für diesen zeitlichen Ablauf von Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit v, die als Änderung einer Konzentration c in einer bestimmten Zeiteinheit in einem betrachteten System beschrieben werden kann. Mathematisch läßt sich das darstellen mit:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad (1)$$

wobei Δc die Konzentrationsänderung ist, die in der Zeiteinheit Δt (z.B. 1 sec) auftritt. Exakt werden diese Verhältnisse durch den Differentialquotienten beschrieben (erste Ableitung einer Konzentration nach der Zeit).

$$v = \frac{dc}{dt} \qquad (1a)$$

Diese Darstellung als Differentialquotient ist notwendig, weil sich die Reaktionsgeschwindigkeiten ständig mit der Zeit ändern. Für eine Reaktion nach dem einfachen Schema

$$A \longrightarrow B \qquad (2)$$

erhält man

$$v = -\frac{d\,c(A)}{dt} = \frac{d\,c(B)}{dt} \qquad (3)$$

Die Abnahme des Stoffes A wird dabei durch das negative Vorzeichen der Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt, diese Abnahme entspricht der Zunahme des Stoffes B. Den zeitlichen Verlauf der Konzentration eines Reaktionspartners (hier Stoff A) und damit auch der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt Abbildung 4.11.1..

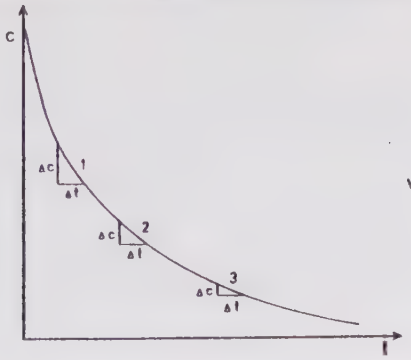


Abb. 4.11.1. Zeitlicher Verlauf der Konzentration des Ausgangsstoffes A

Die Konzentration von A nimmt im Laufe der Zeit ab und strebt gegen Null; weiterhin läßt sich aus der graphischen Darstellung direkt der Differenzenquotient $\Delta c(A)/\Delta t$ entnehmen und damit für einen bestimmten Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Wie leicht zu erkennen ist, nimmt ebenso wie die Konzentration auch die Geschwindigkeit ständig ab.

Nach der Art der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der beteiligten Stoffe lassen sich alle Reak-

tionen in Gruppen einteilen, die man Reaktionsordnungen nennt. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer Umsetzung zu jedem Zeitpunkt proportional der Konzentration eines einzigen Reaktanden (Ausgangsstoff), spricht man von einer Reaktion I. Ordnung. Für eine einfache Reaktion

$$A \longrightarrow \text{Produkte} \tag{4}$$

gilt

$$v = -\frac{d\,c(A)}{dt} \tag{5}$$

und

$$-\frac{d\,c(A)}{dt} = k \cdot c(A) \tag{6}$$

bzw.

$$v = -k \cdot c(A) \tag{6a}$$

Der Proportionalitätsfaktor k heißt Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Sie gibt an, wie groß die Geschwindigkeit ist, wenn die Konzentration von A gleich 1 mol/l ist. Zum besseren Verständnis kann man die Differentialgleichung (6) integrieren. Diese Integration von der Ausgangskonzentration $c_0(A)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ bis zur Konzentration $c_t(A)$ zur Zeit t ergibt:

$$\int_{c_0(A)}^{c_t(A)} \frac{d\,c(A)}{c(A)} = -k \cdot \int_0^t dt \tag{7}$$

$$\ln \frac{c_t(A)}{c_0(A)} = -k \cdot t \tag{8}$$

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_t(A)}{c_0(A)} \tag{8a}$$

Delogarithmiert erhält man daraus Beziehung (9).

$$c_t(A) = c_0(A) \cdot e^{-kt} \tag{9}$$

Mit Hilfe von Gleichung (9) kann man bei Kenntnis von k die Konzentration von A zu jedem Zeitpunkt t vorausberechnen.

Die Halbwertszeit τ beschreibt die Geschwindigkeit einer Reaktion in anschaulicher Weise. Sie ist aus k errechenbar und gibt diejenige Zeitspanne an, die verstreicht, bis die Anfangskonzentration $c_o(A)$ eines Stoffes A auf die Hälfte abgesunken ist. Das heißt, in einer Zeit τ zerfällt immer die Hälfte des Stoffes, ganz gleich von welcher Konzentration man ausgeht. Setzt man in Gleichung (8) τ für t und die dementsprechende Bedingung für die Konzentration ein ($c_t(A) = 1/2 \cdot c_o(A)$), so erhält man Beziehung (10).

$$\tau = \ln \frac{c_o(A)/2}{c_o(A)} \cdot -\frac{1}{k} \qquad (10)$$

$$\tau = -\ln \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{k} \qquad (11)$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \qquad (12)$$

Die Halbwertszeit einer Reaktion I. Ordnung ist also unabhängig von der Konzentration des Ausgangsstoffes. Solche Reaktionsverläufe findet man z.B. beim radioaktiven Zerfall.

Eine Reaktion II. Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Produkt zweier Konzentrationen in der ersten Potenz abhängig ist. Die allgemeine Reaktion sei

$$A + B \longrightarrow \text{Produkte} \qquad (13)$$

dann gilt

$$v = -\frac{d\,c(A)}{dt} = -\frac{d\,c(B)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B) \qquad (14)$$

Bedeuten $c_0(A)$ und $c_0(B)$ die Anfangskonzentrationen zum Zeitpunkt $t = 0$ und bezeichnen wir die Mengen an A und B, die in dem Zeitraum $t = 0$ bis $t = t$ bereits reagiert haben, mit x, so ergeben sich die Gleichungen (15) und (16).

$$c_t(A) = c_0(A) - x \tag{15}$$

$$c_t(B) = c_0(B) - x \tag{16}$$

Für das Zeitgesetz gilt dann Beziehung (17) und die Integration dieser Beziehung und Auflösen nach k liefert (18).

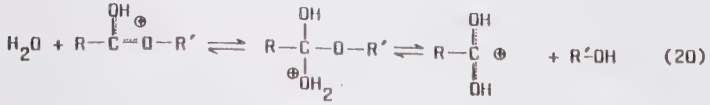
$$-\frac{d\,c(A)}{dt} = k \cdot (c_0(A) - x) \cdot (c_0(B) - x) \tag{17}$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{c_0(A) - c_0(B)} \cdot \ln \frac{c_0(B) \cdot (c_0(A) - x)}{c_0(A) \cdot (c_0(B) - x)} \tag{18}$$

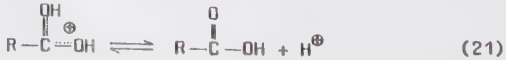
Die saure Hydrolyse von Estern im wässrigen Medium läuft häufig nach folgendem Mechanismus ab: Der schnellen Gleichgewichtsreaktion (19)

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R' + H^{\oplus} \rightleftharpoons R-\overset{\overset{OH}{\|}}{\overset{\oplus}{C}}-O-R' \tag{19}$$

folgt die langsame Bildung einer Oxoniumverbindung (20), die schließlich in einer schnellen Reaktion das überzählige Proton an die Lösung zurückgibt (21).



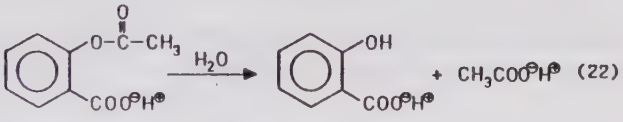
$$H_2O + R-\overset{\overset{OH}{\|}}{\overset{\oplus}{C}}-O-R' \rightleftharpoons R-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\overset{|}{\oplus OH_2}}{C}}-O-R' \rightleftharpoons R-\overset{\overset{OH}{\|}}{\overset{\oplus}{C}}-OH + R'OH \tag{20}$$



$$R-\overset{\overset{OH}{\|}}{\overset{\oplus}{C}}-OH \rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + H^{\oplus} \tag{21}$$

Da die Geschwindigkeit von Reaktionen, die über mehrere Stufen verlaufen, immer durch die langsamste Teilreaktion bestimmt wird, ist die Bildung der Oxoniumverbindung für den zeitlichen Ablauf der sauren Hydrolyse eines Esters verantwortlich.

Prinzipiell gehörcht die Verseifung der Acetylsalicylsäure dem angegebenen Mechanismus und der Geschwindigkeitsgleichung (18).



(22)

Wir wollen im Folgenden wegen der Übersichtlichkeit Abkürzungen verwenden.

$$ASS^{\ominus}H^{\oplus} \xrightarrow{H_2O} SS^{\ominus}H^{\oplus} + H^{\oplus}Ac^{\ominus} \qquad (22a)$$

In siedendem Wasser liegt ein wesentlicher Teil der Acetylsalicylsäure dissoziiert vor. Die dadurch entstandenen $H^{\oplus}$-Ionen katalysieren die Verseifungsreaktion. Bei t = 0 gilt $c(ASS^{\ominus}) = c(H^{\oplus})$. Da am Ende der Reaktion aus einem Mol $H^{\oplus}$-Ionen zwei Mol $H^{\oplus}$-Ionen entstehen (Gleichung (22a)), läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k durch Auswertung von Titrationen mit Natronlauge zu verschiedenen Zeitpunkten gewinnen. Der Verbrauch an Natronlauge ist am Ende der Reaktion doppelt so hoch wie zum Zeitpunkt Null (RATH, J., 1907).

Zum Zeitpunkt t ist die Anfangskonzentration $c_0(ASS^{\ominus})$ auf den Wert $(c_0(ASS^{\ominus}) - x)$ abgesunken und $c_0(H^{\oplus})$ auf $(c_0(H^{\oplus}) + x)$ gestiegen. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet

$$-\frac{d\,c(ASS^{\ominus})}{dt} = k \cdot c_t(ASS^{\ominus}) \cdot c_t(H^{\oplus}) \qquad (23)$$

$$\text{oder} \quad -\frac{d\,c(ASS^{\ominus})}{dt} = k \cdot (c_0(ASS^{\ominus}) - x) \cdot (c_0(H^{\oplus}) + x) \qquad (24)$$

und nach Integration resultiert Ausdruck (25).

$$\frac{1}{c_0(ASS^{\ominus}) + c_0(H^{\oplus})} \cdot \ln \frac{c_0(ASS^{\ominus}) \cdot (c_0(H^{\oplus}) + x)}{c_0(H^{\oplus}) \cdot (c_0(ASS^{\ominus}) - x)} = k \cdot t \qquad (25)$$

Trägt man nun lg $(c_0(H^{\oplus}) + x)/(c_0(ASS^{\ominus}) - x)$ gegen die Reaktionszeit t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung

$$m = k \cdot \frac{c_0(ASS^{\ominus}) + c_0(H^{\oplus})}{2.303} \qquad (26)$$

woraus k leicht zu ermitteln ist ($\ln x = 2.303 \ \lg x$).

$$k = \frac{2.303 \cdot m}{c_0(ASS^{\ominus}) + c_0(H^{\oplus})} \qquad (27)$$

Da die Geschwindigkeitskonstanten außer von Katalysatoren, die die Aktivierungsenergie erniedrigen, auch stark von der jeweiligen Reaktionstemperatur abhängen, ist die Konstanthaltung der Temperatur im Verlauf der Messungen besonders wichtig. Im vorliegenden Versuch wird dies durch das Arbeiten im siedenden Wasser hinreichend genau gewährleistet. Als Faustregel kann man angeben, daß bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 K die Geschwindigkeitskonstante k um das 2- bis 3-fache ansteigt.

4.11.3. Prinzip der Methode

Acetylsalicylsäure wird in wässriger Lösung bei 100°C sauer verseift. Aus einem Mol Acetylsalicylsäure entstehen bei dieser Reaktion je ein Mol Salicylsäure und Essigsäure.

Die Zunahme an Gesamtsäure wird titrimetrisch mit Natronlauge erfaßt und ausgewertet. Schließlich läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante graphisch ermitteln.

4.11.4. Arbeitsvorschrift

Man füllt 500 ml Wasser in einen Zweihalskolben (1 l), setzt Rückflußkühler und Thermometer auf und schaltet die Heizung ein. Sobald das Wasser gleichmäßig siedet, werden 5 g Acetylsalicylsäure, gelöst in wenig Aceton, durch einen Trichter zugegeben. Gleichzeitig wird die Stoppuhr gestartet oder die Uhrzeit t = 0 festgehalten. In Abständen von 15 min werden Proben von 20 ml in der Weise entnommen, daß man aus dem siedenden Reaktionsgemisch zunächst etwa 30 ml abnimmt und davon genau 20 ml pipettiert. Diese Probe wird sofort im Eisbad abgekühlt (Abstoppen der Reaktion) und mit Natronlauge der Konzentration 0.05 mol/l titriert. Als Indikator eignet sich jeder Säure-Base-Indikator, der im Bereich von pH 5 bis pH 8 umschlägt, hier z.B. Bromthymolblau. Nach drei Stunden wird der Versuch beendet.

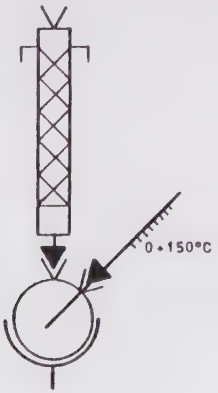


Abb. 4.11.2. Rückflußapparatur zur Untersuchung der Esterhydrolyse

4.11.5. Arbeitsmittel

Normschliffgeräte
Zweihalskolben 1 l
Dimrothkühler
Thermometer 0 + 150°C
Heizpilz
Bürette 50 ml
Stoppuhr
Acetylsalicylsäure
Natronlauge c(NaOH) = 0.05 mol/l
Bromthymolblau
Aceton

4.11.6. Auswertung

Der Wert $c_0(H^{\oplus})$ wird aus einer graphischen Darstellung von $c_t(H^{\oplus})$ gegen t durch Extrapolation der Kurve auf t = 0 entnommen. Weiterhin werden folgende Werte berechnet und in die gleiche Graphik gegen t eingezeichnet:

$$c_t(H^{\oplus}Ac^{\ominus}) = c_t(SS^{\ominus}H^{\oplus})$$

$$c_t(ASS^{\ominus}H^{\oplus})$$

Außerdem wird $\lg c_t(H^{\oplus})/c_t(ASS^{\ominus})$ ermittelt und in einer weiteren Graphik gegen t aufgetragen. Aus der Steigung des linearen Teiles dieser Kurve (etwa bis t = 120 min) wird k bestimmt.

4.12. Darstellung von Salicylsäuremethylester

4.12.1. Aufgabenstellung

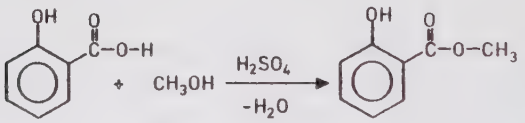
Stellen Sie aus Salicylsäure und Methanol unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Salicylsäuremethylester her.

4.12.2. Grundlagen

Grundprobleme der Esterbildung wurden bereits in Versuch 4.3., Darstellung von Acetylsalicylsäure, ausführlich behandelt. Ester entstehen prinzipiell durch Reaktion eines Alkohols mit organischen oder anorganischen Säuren unter Austritt von Wasser. Da diese Reaktion im allgemeinen nur langsam abläuft (Ausnahmen z.B. Ameisensäure, Oxalsäure), wird sie durch Zugabe katalytischer Mengen stärkerer Säuren wie konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreier Chlorwasserstoff, Sulfonsäuren oder auch durch sauren Ionenaustauscher beschleunigt.

Wird das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch nicht entzogen, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Ausgangsstoffen und den Endprodukten ein, da die Veresterung eine Gleichgewichtsreaktion ist, und der Hinreaktion die Verseifungsreaktion entgegen läuft. Bei der Reaktion äquimolarer Mengen von Essigsäure und Äthanol liegt mit 66 % beispielsweise das Gleichgewicht auf der Seite des Essigsäureäthylesters. Die Lage eines solchen Gleichgewichtes ist abhängig von der Art der Komponenten, ihren Konzentrationen und von der Temperatur. Entzieht man dem

Reaktionsgemisch das Wasser, so wird immer wieder Ester nachgebildet und eine Rückreaktion kann nicht ablaufen. Im einfachsten Fall bindet die zugesetzte konzentrierte Schwefelsäure das Wasser. Es gibt jedoch auch noch weitere Möglichkeiten, die Ausbeute an Ester zu erhöhen. Das entstehende Wasser kann aus dem Reaktionsgemisch destillativ ausgekreist (Essigsäurebutylester) oder extraktiv entfernt werden (Adipinsäuredimethylester). Bei der Reaktion von Salicylsäure mit Methanol zu Salicylsäuremethylester entzieht die auch als Katalysator wirkende Schwefelsäure dem Reaktionsgemisch das Wasser.



4.12.3. Prinzip der Methode

Durch Veresterung der aromatischen Carbonsäure Salicylsäure mit Methanol entsteht Salicylsäuremethylester.

4.12.4. Arbeitsvorschrift

0.1 mol Salicylsäure werden in 0.5 mol Methanol gelöst und in einem 250 ml-Reaktionskolben nach Zugabe von 0.02 mol konzentrierter Schwefelsäure drei bis fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt (Abbildung 4.12.1.).

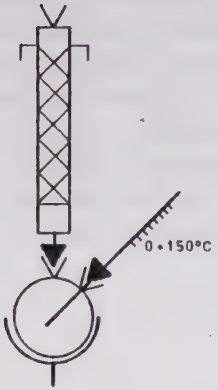


Abb 4.12.1. Reaktionsgefäß mit Rückflußkühlung zur Veresterung von Salicylsäure in siedendem Methanol

Nach Beendigung der Reaktion wird der größte Teil des Methanols über eine Brücke abdestilliert, der Rückstand wird in 100 ml Eiswasser gegossen, wobei sich zwei Phasen bilden. Die organische Unterphase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diäthyläther ausgeschüttelt. Die organischen Phasen, die nun den Salicylsäuremethylester enthalten, werden vereinigt, mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung weitgehend neutralisiert und mit Wasser neutralgewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird der Äther abdestilliert (ORGANIKUM, Autorenkollektiv, 1972.441).

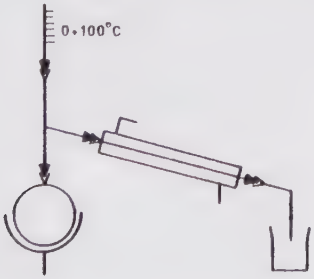


Abb. 4.12.2. Einfache Destillation zur Entfernung der Lösungsmittel

Die Entfernung der Lösungsmittel Methanol und Äther erfolgt in einer einfachen Destillationsapparatur für das Arbeiten unter normalem Druck, da ihre Siedetemperaturen unter 100°C liegen und der des Esters 223°C beträgt (siehe auch Theorie und Versuch 4.13.) Eine solche Destillationsapparatur zeigt Abbildung 4.12.2.. Das so gewonnene rohe Produkt wird im folgenden Versuch weiter gereinigt. Bestimmen Sie zur Auswertung die Ausbeute an rohem Ester in Prozent der Theorie.

4.12.5. Arbeitsmittel

a) Reaktion

Normschliffgeräte
Zweihalskolben 100 ml
Dimrothkühler
Thermometer 0 + 150°C
Heizpilz
Salicylsäure
Methanol
konz. H_2SO_4
Diäthyläther
Na_2CO_3
$CaCl_2$

b) Destillation

Normschliffgeräte
Einhalskolben 100 ml
Abzweigstück
Liebigkühler
Destillliervorstoß
Thermometer 0 + 100°C
Heizpilz

4.13. Reinigung eines Stoffes durch Destillation unter vermindertem Druck

4.13.1. Aufgabenstellung

Reinigen Sie den rohen Salicylsäuremethylester durch Destillation im Wasserstrahlvakuum.

4.13.2. Grundlagen

Destillation und Rektifikation stellen wichtige Verfahren zur Reinigung von Flüssigkeitsgemischen dar. Während eine Destillation lediglich einfache Zweistoffgemische von Flüssigkeiten mit weit auseinanderliegenden Siedepunkten trennen kann, gelingen mit Hilfe der Rektifikation Trennungen auch relativ komlizierter Flüssigkeitsgemische, deren Siedetemperaturen nahe beieinander liegen.

Unter Destillation versteht man im Allgemeinen das Verdampfen einer Flüssigkeit unter Wärmezufuhr und die Kondensation der Dämpfe in einem Kühler oder Kondensator. Eine solche Operation wird im Labor bei präparativen Arbeiten nur dann angewendet, wenn es entweder darum geht, eine Flüssigkeit von gelösten Rückständen zu befreien, die auf andere Weise nicht entfernt werden können, oder ein Gemisch zweier Flüssigkeiten aufgetrennt werden soll, deren Siedepunkte mindestens 80^{o}C (Faustregel) voneinander entfernt sind (Versuch 4.12.).

Die Abtrennung von nicht oder nur sehr schwer flüchtigen Anteilen eines Stoffgemisches gelingt mit einer einfachen Gleichstromdestillation. Hier wird der aufsteigende Dampf vollständig

in einem Kondensator verflüssigt und in einer Vorlage aufgefangen. Lediglich der Dampf bewegt sich durch die Apparatur.

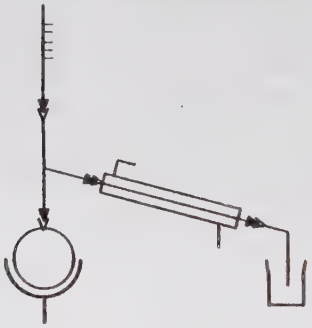


Abb. 4.13.1. Einfache Destillation - Gleichstromdestillation -

Ein Gemisch zweier oder mehrerer Flüssigkeiten läßt sich nur dann durch Destillation in seine Komponenten auftrennen, wenn der Dampf über dem siedenden Flüssigkeitsgemisch eine andere Zusammensetzung hat als dieses selbst. Zwar ist das in den meisten der Fälle gegeben, es gibt jedoch Mischungen, bei deren Destillation zu bestimmten Bedingungen der Fall eintritt, daß Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung gleich sind. Solche Azeotrope oder azeotrope Mischungen können nur in besonderen Destillationsverfahren meist unter Hinzunahme weiterer Komponenten oder Hilfsmittel aufgetrennt werden (z.B. Äthanol - Wasser). Bei einer sogenannten idealen Mischung ist die Konzentration der leichter siedenden Komponente in der Dampfphase höher als in der flüssigen Phase. Mit Hilfe mehrerer Destillationsschritte gelingt es hier, eine Trennung in die reinen Komponenten vorzunehmen. Eleganter und vor allem weitaus effektiver löst man derartige Probleme in Destillations- oder Rektifikationskolonnen. Hier wird die Destillation so ausgeführt, daß erzeugter Dampf und kondensierte Flüssigkeit in Kolonnen aneinander vorbeiströmen, die durch ihren Innenausbau einen ständigen Wärme- und Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen ermöglichen. Als Ergebnis dieses Gegenstromverfahrens reichert sich am Kopf die niedriger

siedende und im Kolben oder Sumpf die höher siedende Komponente an. Die nachfolgende Skizze soll die beschriebenen Vorgänge noch einmal verdeutlichen.

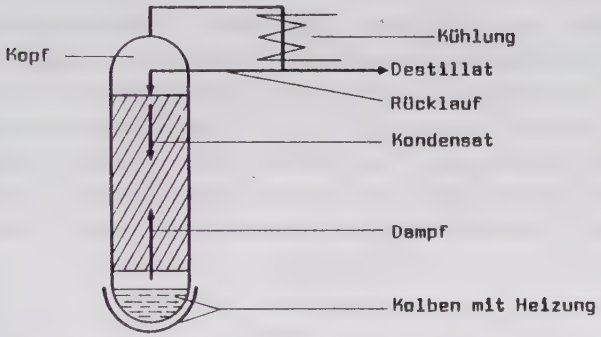


Abb. 4.13.2. Rektifikation - Gegenstromdestillation -

Flüssigkeiten, die unter normalem Druck einen hohen Siedepunkt haben (> 150°C) und Stoffe, die sich bei der Siedetemperatur bereits zersetzen, werden unter vermindertem Druck destilliert, da sich mit sinkendem äußeren Druck auch der Siedepunkt erniedrigt. Der Zusammenhang zwischen Druck und Siedetemperatur kann über die Clausius-Clapeyron-Gleichung hergestellt werden, da der Siedepunkt diejenige Temperatur ist, bei der der Dampfdruck über der Flüssigkeit gleich dem angelegten äußeren Druck ist (siehe Theorie zu Versuch 4.7.). Eine Dampfdruckkurve stellt somit gleichzeitig die Abhängigkeit des Siedepunktes einer Flüssigkeit vom äußeren Druck dar.

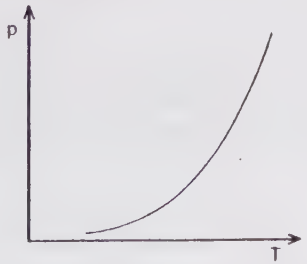


Abb. 4.13.3. Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit

Als grobe Regel kann man sagen, daß durch die Verringerung des Druckes auf 50 % der Siedepunkt um 15°C erniedrigt wird.

Für einfache Destillationsprobleme im Vakuum läßt sich eine Apparatur nach Abbildung 4.13.4. verwenden, die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird, mit der man Drücke zwischen 10 und 20 mbar erreicht. Zur Bestimmung des Arbeitsdruckes dient ein Manometer, das an das Sicherheitsgefäß angeschlossen wird, welches bei Druckabfall verhindert, daß Wasser in die Apparatur dringt. Die Siedekapillare, ein fein ausgezogenes Glasrohr, das in die Flüssigkeit hineinragt, gewährleistet einen gleichmäßigen Siedevorgang.

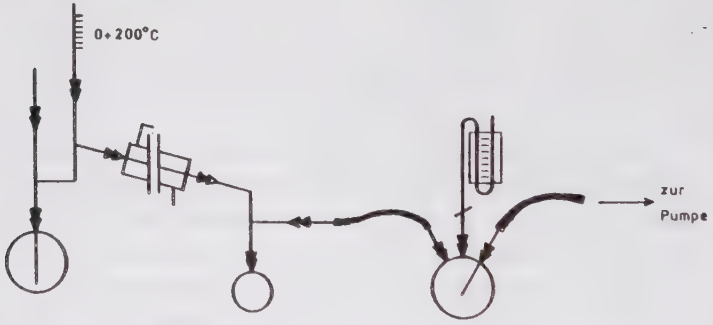


Abb. 4.13.4. Apparatur zur Destillation unter vermindertem Druck im Labor

4.13.3. Prinzip der Methode

Durch das Arbeiten unter vermindertem Druck wird der Siedepunkt von Flüssigkeiten herabgesetzt und es ist möglich, einen hochsiedenden Stoff unzersetzt, schonend und gefahrlos zu destillieren.

4.13.4. Arbeitsvorschrift

Es wird eine Apparatur verwendet, wie sie in Abbildung 4.13.4. skizziert ist. Nachdem man den rohen Salicylsäuremethylester in den Siedekolben eingefüllt und die Apparatur geschlossen hat, wird die Siedekapillare soweit abgesenkt, daß sie tief in die Flüssigkeit eintaucht. Nach dem Schließen aller Hähne wird die Destillationsapparatur evakuiert und der Kolben nach Erreichen des Endvakuums soweit erwärmt, daß der Salicylsäuremethylester langsam überdestilliert. Die Destillation wird durch Entfernen der Heizung abgebrochen, wenn nur noch ein geringer Rückstand vorhanden ist. Aus Sicherheitsgründen soll die Belüftung erst dann erfolgen, wenn der Siedekolben abgekühlt ist.

4.13.5. Arbeitsmittel

Normschliffgeräte
Einhalsrundkolben 100 ml
Claisenaufsatz
Siedekapillare
Thermometer 0 + 200°C
Liebigkühler
Vakuumvorstoß gebogen
Einhalsrundkolben 50 ml
2 Hohlstopfen gerade
Dreihalskolben 100 ml
Manometer
Gaseinleitungsrohr

Heizpilz
Wasserstrahlpumpe und Vakuumschlauch
Salicylsäuremethylester

4.13.6. Auswertung

Bestimmen Sie die Ausbeute an Salicylsäuremethylester in Prozent bezogen auf das Rohprodukt und geben Sie die Druck- und Temperaturverhältnisse im Verlauf der Destillation an. Die Reinheit des Produktes wird gaschromatographisch bestimmt.

4.14. Viskositätsmessungen an Salicylsäuremethylester

4.14.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Viskosität von Salicylsäuremethylester bei 20°C und führen Sie anhand Ihrer Meßreihe statistische Berechnungen durch. Bestimmen Sie weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

4.14.2. Grundlagen

Die Viskosität ist eine Erscheinung, die bei Gasen und Flüssigkeiten zu beobachten ist. Verschiebt man zwei Glasplatten, zwischen denen sich ein dünner Flüssigkeitsfilm befindet, gegeneinander, so muß man einen bestimmten Betrag an Kraft aufwenden, um den bewegungshemmenden Widerstand zu überwinden. Dieser Widerstand kommt dadurch zustande, daß sich die benachbarten Stoffschichten gegenseitig beeinflussen. Bei Gasen entsteht dieser Einfluß durch die freie Bewegung der Gasteilchen, bei Flüssigkeiten zusätzlich durch die Kohäsion der Molekül untereinander. Die Folge dieser inneren Reibung der Stoffschichten aneinander wird Viskosität oder Zähigkeit genannt. Stellt man einen solchen Vorgang graphisch dar, so entsteht folgendes Bild.

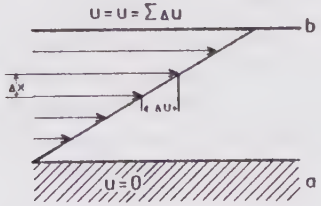


Abb. 4.14.1. Anschauliche Darstellung der Viskosität

Die Platte b wird mit der Geschwindigkeit u gegenüber der Wand a verschoben und es bildet sich zwischen den Schichten ein lineares Geschwindigkeitsgefälle aus. Die schnelleren Schichten werden gebremst und die langsameren werden beschleunigt, bis sich nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand einstellt. Die Kraft F, die der Verschiebung der Flüssigkeitsschichten entgegenwirkt, ist gegeben durch den Ausdruck (1).

$$F = \eta \cdot A \frac{\Delta u}{\Delta x} \qquad (1)$$

A ist dabei die Fläche der einander berührenden Stoffschichten mit dem Abstand Δx und der Geschwindigkeitsdifferenz Δu und η ein Faktor, der als Viskositätskoeffizient oder dynamische Viskosität, kurz auch als Viskosität oder Zähigkeit bezeichnet wird. Strömt eine Flüssigkeit oder ein Gas durch eine Kapillare, so bildet sich ein Geschwindigkeitsprofil aus, wie es Abbildung 4.14.2. zeigt. Ein solcher Strömungsverlauf wird als laminar bezeichnet und ist die Voraussetzung für die nachfolgend beschriebene Methode der Viskositätsbestimmung.

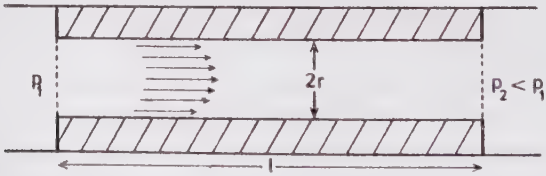


Abb. 4.14.2. Laminare Strömung in einer Kapillare

Die Viskosität einer Flüssigkeit kann aus der Zeit bestimmt werden, in der eine definierte Menge V der Flüssigkeit eine Kapillare mit dem Radius r und der Länge l bei einer Druckdifferenz $\Delta p = p_1 - p_2$ zwischen Anfang und Ende dieser Kapillare laminar durchströmt. Den Zusammenhang liefert das Hagen-Poiseuille-Gesetz.

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \qquad (2)$$

Die Druckdifferenz ist notwendig, damit überhaupt ein Strömungsvorgang abläuft. Setzt man die Kapillare senkrecht ein, so erzeugt die Flüssigkeit mit ihrem Eigengewicht den Druck selbst und es gilt

$$\Delta p = \rho \cdot g_n \cdot h \qquad (3)$$

wobei g_n die Erdbeschleunigung, ρ die Dichte der Flüssigkeit und h die mittlere wirksame Druckhöhe der Flüssigkeitssäule im gefüllten Viskosimeter ist. Damit wird Gleichung (2) zu (4).

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot g_n \cdot h \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \qquad (4)$$

Der Ausdruck $(\pi \cdot r^4 \cdot g_n \cdot h)/(8 \cdot V \cdot l)$ ist für ein bestimmtes Viskosimeter konstant und kann durch Eichung mit einer Flüssigkeit bekannter Viskosität η' und Dichte ρ' bestimmt werden. Gleichung (4) vereinfacht sich dann allgemein zu

$$\eta = C \cdot \rho \cdot t \qquad (5)$$

mit

$$C = \frac{\eta'}{\rho' \cdot t'} \qquad (6)$$

und für eine Flüssigkeit mit unbekannter Viskosität gilt (7).

$$\eta = \frac{\eta'}{\rho' \cdot t'} \cdot \rho \cdot t \qquad (7)$$

Der Viskositätskoeffizient hat die Einheit $g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1}$ und wurde bisher in Poise (P) oder centi-Poise (cP) angegeben. Heute wird die Einheit mPa · sec empfohlen.

$$1 \frac{g}{cm \cdot sec} = 1\ P = 100\ cP = 100\ mPa \cdot sec \qquad (8)$$

Die Viskosität ist temperaturabhängig. Bei Gasen wächst sie mit steigender Temperatur, während man bei Flüssigkeiten eine Abnahme bei steigender Temperatur beobachtet. Dies ist damit begründet, daß durch die Erhöhung der mittleren Energie der Teilchen ihre Anziehungskräfte untereinander überwunden werden. Häufig gehorcht die Zähigkeit einer Flüssigkeit der empirisch gewonnenen Gleichung

$$\ln \eta = \frac{A}{T} + B \qquad (9)$$

mit A und B als stoffspezifische Konstanten und der absoluten Temperatur T.

Viskositätsmessungen dienen unter anderem der Bestimmung der mittleren Molmassen von Hochpolymeren, der Einteilung von Schmierölen und der Lösung von Transportproblemen von Flüssigkeiten in Rohrleitungen. Zur Messung im vorliegenden Versuch wird ein Viskosimeter nach Ostwald verwendet, das in Abbildung 4.14.3. gezeigt ist.

4.14.3. Prinzip der Methode

Mit Hilfe der Durchflußgeschwindigkeit einer Flüssigkeit durch eine Kapillare wird die Viskosität bestimmt.

4.14.4. Arbeitsvorschrift

Der Thermostat wird eingeschaltet und auf die Meßtemperatur einreguliert. 3 ml Flüssigkeit (Herstellerangabe) werden in das weite Rohr des Viskosimeters eingefüllt. Nach etwa 10 bis 15 min Temperaturausgleich ist das System meßbereit. Zur Messung selbst

wird die Flüssigkeit mit dem Gummigebläse über die Marke M 1 gedrückt und anschließend die Laufzeit zwischen den beiden Meßmarken M 1 und M 2 bestimmt (Abbildung 4.14.3.).

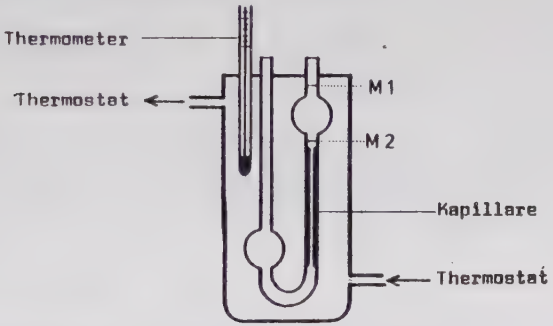


Abb. 4.14.3. Viskosimeter nach Ostwald

Messen Sie 10 mal bei 20°C. Anschließend wird in 5°C Abstand die Temperatur bis 50°C erhöht; jeweils 5 dieser Messungen werden zur Mittelwertbildung verwendet.

4.14.5. Arbeitsmittel

Viskosimeter nach Ostwald mit Temperiermantel
Thermostat
2 Thermometer 0 + 100°C
Gummigebläse
Stoppuhr
Salicylsäuremethylester

4.14.6. Auswertung

Berechnen Sie aus den Meßwerten für die Laufzeit bei 20°C den Mittelwert $\bar{x}$ und den Schätzwert der Standardabweichung s.

FÜr die einzelnen Meßwerte steht x_i, n ist die Anzahl der Einzelmessungen und $(x_i - \bar{x})$ die Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_i}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Geben Sie weiterhin den Vertrauensbereich q eines Mittelwertes aus 5 Einzelmessungen an, wenn gilt:

$$q = \pm \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot s$$

t ist ein Tabellenwert aus statistischen Tabellen; für n = 5 und eine gewünschte Aussagensicherheit von 99.73 % ist der Wert fÜr t 6.62 (KÜSTER, F.-W. et al, 1969.192). Die Darstellung des Endergebnisses erfolgt dann in der folgenden Form.

$$E = \bar{x} \pm q$$

Berechnen Sie mit Hilfe der gegebenen Apparatekonstante C die Viskosität von SalicylsÄuremethylester bei 20°C (ρ = 1.1738 g/cm^3).

Stellen Sie außerdem die Temperaturabhängigkeit der Durchlaufzeit graphisch dar.

4.15. Messung der Oberflächenspannung von Salicylsäuremethylester

4.15.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Oberflächenspannung des Salicylsäuremethylesters bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Stalagmometers.

4.15.2. Grundlagen

Innerhalb einer Flüssigkeit sind die Kräfte, die von den Nachbarmolekülen auf ein Flüssigkeitsteilchen einwirken, aus allen Richtungen gleich groß und heben sich im Mittel auf.

Abb. 4.15.1. Kräftegleichgewicht innerhalb einer Flüssigkeit

An der Oberfläche ist die Situation andere. Das Kräftegleichgewicht wird derart verschoben, daß die Anziehungskräfte von den benachbarten Teilchen in Richtung auf die Grenzfläche geringer werden und beim Eintritt in diese teilweise ganz verschwinden. Die Resultierende der verbleibenden Kräfte ist in das Innere der Flüssigkeit gerichtet. Tritt das Teilchen aus der Oberfläche aus, verringern sich die Anziehungskräfte wieder und gehen im Dampfzustand völlig verloren (Abbildung 4.15.2.).

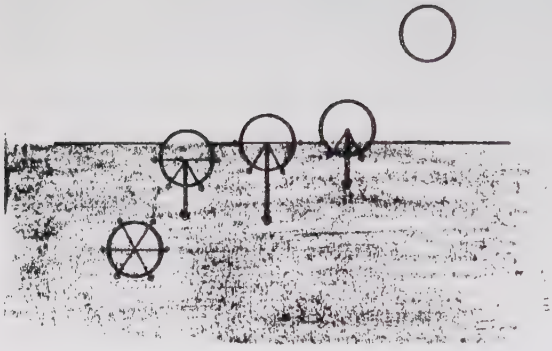


Abb. 4.15.2. Vergleich der Kräfteverhältnisse in der Flüssigkeit, an der Grenzfläche und im Gasraum

Als Folge dieses Bestrebens der Moleküle, sich in das Innere der Flüssigkeit zu bewegen, bildet diese eine minimale Oberfläche aus, wenn nicht andere Kräfte, wie Gravitation oder Druck, zusätzliche Einflüsse ausüben. Ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit versucht somit immer die Gestalt einer Kugel anzunehmen, da dies der Körper mit der kleinsten Oberfläche bezogen auf ein gegebenes Volumen ist (z.B. hängende oder fallende Flüssigkeitstropfen, Quecksilberkugeln auf einer glatten, festen Fläche). Eine glatte, horizontale Oberfläche bildet sich auf größeren Flüssigkeitsmengen unter dem Einfluß der Schwerkraft aus.

Zur Überwindung der besprochenen "Binnenkräfte" muß Energie aufgewendet werden. Die Oberflächenenergie, die notwendig ist, um 1 cm^2 neuer Oberfläche zu erzeugen, wird als Oberflächenspannung σ bezeichnet. Sie ist eine stoffspezifische, von Druck und Temperatur abhängige Größe. Die Einheit für die Oberflächenspannung ist mN/m, früher dyn/cm, wobei die Werte jedoch zahlenmäßig gleich sind.

Die Messung der Oberflächenspannung kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden. Fließt eine Flüssigkeit durch eine Kapillare, so kann man feststellen, daß das Verhältnis von Tropfenzahl und Volumen der abgeflossenen Flüssigkeit konstant ist. Untersucht man mit derselben Kapillare verschiedene Flüssigkeiten, so findet man verschiedene Werte, aus denen jeweils das Volumen V und bei Kenntnis der Dichte ρ der Flüssigkeit auch die Masse m eines Tropfens bestimmt werden kann. Die Oberflächenspannung σ ist der Masse eines Flüssigkeitstropfens direkt proportional.

$$\sigma = C \cdot m \qquad (1)$$

$$m = \frac{V \cdot \rho}{z} \qquad (2)$$

C ist ein Proportionalitätsfaktor, eine Apparatekonstante, die von der Beschaffenheit der Kapillare abhängt, V ist das ausgelaufene Volumen und z die Tropfenzahl.

Zur Durchführung der Messungen wird das Stalagmometer verwendet, ein Glasgerät ähnlich einer Pipette. Das Ende ist als Kapillare ausgebildet, wobei die Wandstärke an der Ausflußöffnung sehr groß im Verhältnis zum Kapillarradius sein soll und die Abtropfstelle plangeschliffen ist (Abbildung 4.15.3.).

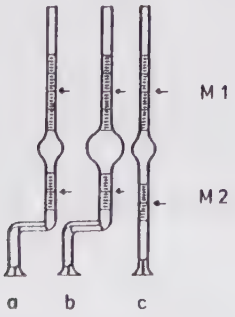


Abb. 4.15.3. Stalagmometer nach Traube

Die Ausführung a) ist für kleinere Mengen niedrig viskoser Flüssigkeiten geeignet, b) für größere Mengen solcher Flüssigkeiten, c) wird zur Messung der Oberflächenspannung kleiner Mengen viskoser Flüssigkeiten eingesetzt (WERTHEIM, Firmenschrift, o.J.).

4.15.3. Prinzip der Methode

Das Gewicht eines Flüssigkeitstropfens, der sich an der Ausflußöffnung einer Kapillare bildet und abfällt, ist ein Maß für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Bei Kenntnis des Wertes einer beliebigen Flüssigkeit, z.B. Wasser, läßt sich die unbekannte Oberflächenspannung durch den Vergleich der Tropfenzahlen einfach berechnen.

4.15.4. Arbeitsvorschrift

Das Stalagmometer wird fest in eine Halterung eingespannt und erschütterungsfrei aufgestellt. Mit Hilfe eines Peleusballes wird die zu untersuchende Flüssigkeit aus einem Vorratsgefäß über die Marke M 1 gesaugt, das Vorratsgefäß wird abgestellt, wobei die Abtropffläche benetzt bleiben soll, und die Tropfenzahl für die Flüssigkeitsmenge zwischen den Marken M 1 und M 2 wird bestimmt. Die Apparatekonstante wird eliminiert, indem man den gleichen Versuch mit einer Flüssigkeit bekannter Oberflächenspannung durchführt (Wasser). Jede Messung wird fünfmal wiederholt und ein Mittelwert gebildet. Nach jeder Meßreihe wird das Stalagmometer mit Aceton oder Äthanol gereinigt und anschließend getrocknet (Preßluft, Wasserstrahlpumpe).

4.15.5. Arbeitsmittel

Stalagmometer nach Traube
Salicylsäuremethylester
Wasser
Aceton oder Äthanol

4.15.6. Auswertung

Nach Gleichung (1) und (2) ergibt sich für die Apparatekonstante

$$C = \frac{\sigma \cdot z}{V \cdot \rho} \qquad (3)$$

Mit den Daten für die Flüssigkeit bekannter Oberflächenspannung, hier mit einem " ´ " gekennzeichnet, wird (3) in (1) eingesetzt.

$$\sigma = \frac{\sigma' \cdot z'}{V' \cdot \rho'} \cdot \frac{V \cdot \rho}{z} \qquad (4)$$

Da das gleiche Stalagmometer verwendet werden muß, ist $V = V'$ und es ergibt sich die einfache Beziehung (5).

$$\sigma = \frac{\sigma' \cdot z' \cdot \rho}{z \cdot \rho'} \qquad (5)$$

Berechnen Sie die Oberflächenspannung des Salicylsäuremethylesters bei Raumtemperatur und interpretieren Sie das Ergebnis. Die Dichte des Esters ist 1.1738 g/cm^3, die des Wassers bei 20^{o}C 0.9982 g/cm^3, die Oberflächenspannung des Wassers bei dieser Temperatur beträgt 72.75 mN/m.

4.16. Dampfdruckkurve des Salicylsäuremethylesters

4.16.1. Aufgabenstellung

Messen Sie den Dampfdruck des Salicylsäuremethylesters bei verschiedenen Temperaturen und bestimmen Sie graphisch den Siedepunkt und die molare Verdampfungsenthalpie des Stoffes.

4.16.2. Grundlagen

Befindet sich eine Flüssigkeit oder ein Feststoff in einem abgeschlossenen Raum, so stellt sich bei einer bestimmten Temperatur über dem Stoff ein bestimmter Druck ein. Dieser Druck beruht auf der Tatsache, daß sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit oder dem Feststoff und dem umgebenden Dampf einstellt. In einer Zeiteinheit verlassen ebenso viele Teilchen den Dampfraum, wie die Flüssigkeitsoberfläche oder die des Feststoffes.

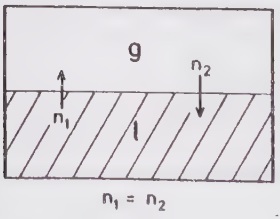


Abb. 4.16.1. Teilchenaustausch im Gleichgewichtszustand

Der Gleichgewichtsdruck über dem Feststoff oder der Flüssigkeit ist eine stoffspezifische, nur von der Temperatur abhängige Größe und wird Dampfdruck genannt.

Den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdruck und der jeweiligen Temperatur, bei der sich dieser Druck einstellt, liefert die Clausius-Clapeyron-Gleichung.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,lg}}{T \cdot (V_{m,g} - V_{m,l})} \qquad (1)$$

Liegt die Temperatur weit vom kritischen Punkt des Stoffes entfernt, wird $V_{m,g} \gg V_{m,l}$, so daß $V_{m,l}$ vernachlässigbar klein wird. Setzt man außerdem für $V_{m,g}$ nach dem idealen Gasgesetz $R_m \cdot T/p$ ein, dann entsteht die Beziehung (2).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,lg}}{R_m \cdot T^2} \qquad (2)$$

Auflösung der Gleichung (2) und nachfolgende Integration liefert die sogenannte Integralform der Clausius-Clapeyron-Gleichung (4).

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{m,lg}}{R_m} \cdot \int \frac{dT}{T^2} \qquad (3)$$

$$\ln p = - \frac{\Delta H_{m,lg}}{R \cdot T} + C \qquad (4)$$

C ist dabei eine Konstante, die sich aus der Integration ergibt.

Die Messung von Dampfdrücken ist sehr einfach bei niedrig siedenden, nicht agressiven Stoffen durchzuführen. An einen temperierten Kolben, der die Versuchsflüssigkeit enthält, wird ein Quecksilbermanometer angeschlossen. Ein empfindliches Dosenmanometer kann vor allem für Messungen mit geringen Druckänderungen ebenfalls verwendet werden (BRAUN, M., 1976). Diese Versuchsanordnungen können jedoch in der Regel nur für Dampfdruckmessungen unterhalb der Raumtemperatur verwendet werden, da die Flüssigkeit

sonst in das Manometer überdestillieren würde (Abbildung 4.16.1.).

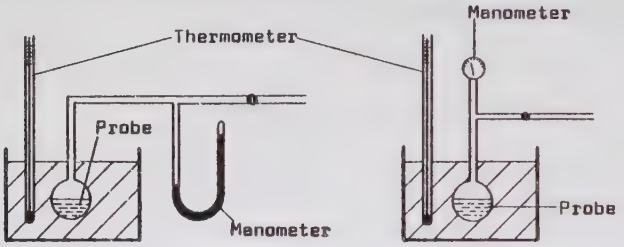


Abb. 4.16.1. Einfache Dampfdruckmessungen

Das Problem kann gelöst werden, indem die gesamte Apparatur temperiert wird oder zwischen Manometer und Probengefäß ein kleineres Hilfsmanometer eingebaut wird, welches in dem Temperierbad miterwärmt wird. Zeigt das Hilfsmanometer keine Niveaudifferenz an, so ist der Druck im Kolben gleich dem Druck, der am Manometer abgelesen werden kann. Eine solche Apparatur wird als Isoteniskop bezeichnet. SMITH und MENZIES verwenden zur Füllung des Hilfsmanometers die Probenflüssigkeit selbst, durch zusätzliche Kühlung kann außerdem ein Überdestillieren der Flüssigkeit in das Manometer verhindert werden (SMITH, A. et al, 1910).

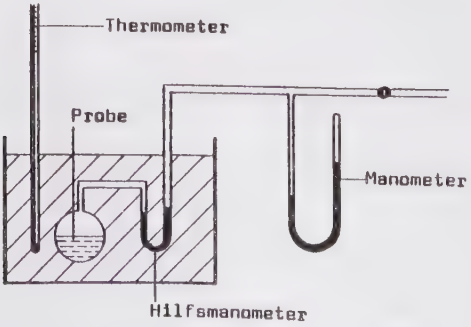


Abb. 4.16.2. Prinzip des Isoteniskops

4.16.3. Prinzip der Methode

Der Dampfdruck über einer Flüssigkeit wird in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe eines Manometers direkt gemessen. Aus meßtechnischen Gründen wird bei der angewendeten Methode zwischen Probenbehälter und Druckmesser ein Hilfsmanometer geschaltet, das die Probesubstanz selbst enthält.

4.16.4. Arbeitsvorschrift

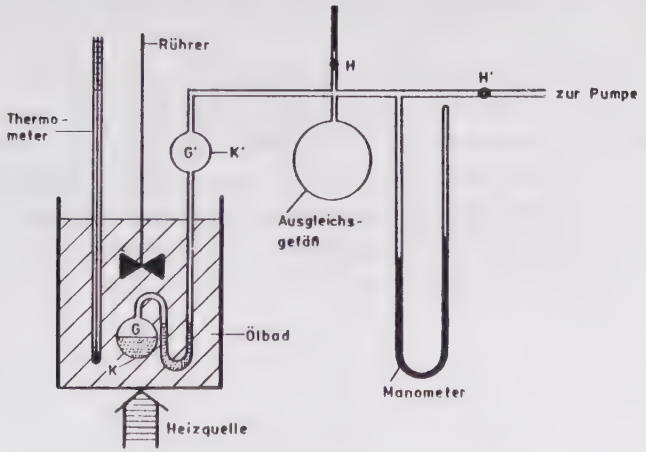


Abb. 4.16.3. Meßanordnung zur Dampfdruckuntersuchung an höher siedenden Flüssigkeiten

Die vollständige Apparatur ist in Abbildung 4.16.3. dargestellt. Mit einer 2 ml-Spritze mit langem Teflonschlauch wird die Kugel K des Isoteniskops zu etwa 3/4 mit Salicylsäuremethylester gefüllt. Das Isoteniskop wird in das Temperierbad (Silikonöl) eingehängt und an die übrige Apparatur angeschlossen.

Nach Schließen aller Hähne evakuiert man im Wasserstrahlvakuum und erwärmt das Bad auf 100°C. Bei hinreichend kleinem Druck (18 - 24 mbar) beginnt der Ester zu sieden, kondensiert wieder im Teil K' des Isoteniskops und fließt zurück in das Hilfsmanometer, das sich auf diese Weise füllt und die beiden Gasräume G und G' voneinander trennt. Wenn alle Luft aus G entwichen ist, dies zeigt sich daran, daß keine Gasblasen mehr von G in G' übergehen, stellt man eine konstante Badtemperatur ein und schließt den Weg zur Pumpe. Der Flüssigkeitsstand im Hilfsmanometer wird jetzt nur noch mit Hilfe der Badtemperatur oder durch Druckerhöhung im Gasraum G' durch Öffnen des Hahnes H reguliert. Öffnet sich auch nur kurz der Weg von G nach G', z.B. durch Überschlagen von Gasblasen durch die Füllung des Hilfsmanometers, muß die Meßreihe abgebrochen und von neuem evakuiert werden, da die Atmosphäre über der Probe verändert ist.

Die Badtemperatur wird in Schritten von etwa 5°C erhöht und auf diese Weise die Dampfdruckkurve im Bereich von 100 - 190°C aufgenommen. Der Niveauausgleich im Hilfsmanometer wird dabei fortwährend durch Temperaturveränderung oder Druckerhöhung reguliert. Nach Beendigung der Messungen wird der Druck in der Apparatur vorsichtig wieder auf den Atmosphärendruck erhöht. Das Isoteniskop wird mit Aceton sorgfältig gereinigt.

4.16.5. Arbeitsmittel

Dampfdruckbestimmungsapparatur mit Isoteniskop, Manometer (760 mm Hg) und Ausgleichsgefäß, Heizung und Ölbad
Wasserstrahlpumpe
Thermometer 0 + 200°C
2 ml Spritze mit Teflonschlauch
Salicylsäuremethylester
Silikonöl
Aceton

4.16.6. Auswertung

Die Auftragung von T gegen p liefert unmittelbar die Dampfdruckkurve des Salicylsäuremethylesters. In einer weiteren graphischen Darstellung werden nun die Werte von 1/T gegen lg p (in Torr) aufgetragen. Eine Extrapolation dieser Geraden auf den Logarithmus des Normaldruckes liefert den reziproken Wert für den Siedepunkt des Salicylsäuremethylesters. In erster Näherung wird weiterhin aus der Steigung der Geraden die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{m,lg}$ berechnet. Vergleicht man den Ausdruck (4) mit einer einfachen Geradengleichung vom Typ $y = a \cdot x + b$, so erkennt man, daß in der Auftragung von 1/T als Abszissen und lg p als Ordinaten, die Steigung a durch den folgenden Ausdruck gegeben ist ($R_m = 8.3143\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $\ln x = 2.303\ \lg x$).

$$m = \frac{\Delta H_{m,lg}}{R_m \cdot 2.303}$$

Hierbei wird die Annahme gemacht, daß $\Delta H_{m,lg} \neq f(T)$ gilt, es wird weiterhin angenommen, daß das Gesetz für ideale Gase auch für den Dampf über der untersuchten Flüssigkeit gilt.

4.17. Infrarotspektroskopie

4.17.1. Aufgabenstellung

a) Nehmen Sie von Salicylsäure, Acetylsalicylsäure und Salicylsäuremethylester in Lösung die Infrarotspektren auf.

b) Bestimmen Sie den Gehalt an Acetylsalicylsäure in einem Medikament.

4.17.2. Grundlagen

In der Chemie kommen spektroskopische Methoden einerseits zur Strukturaufklärung von Stoffen und andererseits in der Konzentrationsanalyse zur Anwendung. Gegenstand der Untersuchungen können feste, flüssige oder gasförmige Proben sein. Als Spektrum bezeichnete man früher die Farbfolge, die entsteht, wenn weißes Licht durch ein Glasprisma zerlegt wird. Es entsteht dabei ein kontinuierliches Band mit den Farben rot, orange, gelb, grün, blau und violett. Allgemein bezeichnet man heute als Spektrum eine Wellenlängen- oder Frequenzfolge von elektromagnetischer Strahlung. Neben dem sichtbaren weißen Licht gibt es noch eine Vielzahl von anderen elektromagnetischen Strahlungsbereichen, die in Abbildung 4.17.1 schematisch dargestellt sind.

Ein Spektroskop oder Spektralphotometer ist ein Gerät zur Erzeugung und Beobachtung von Spektren. Die Untersuchung der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung heißt Spektroskopie. Die nachfolgende Abbildung zeigt außer den Strahlungsbereichen selbst auch die Arten der Anregung, die durch die Einwirkung von Strahlung hervorgerufen werden.

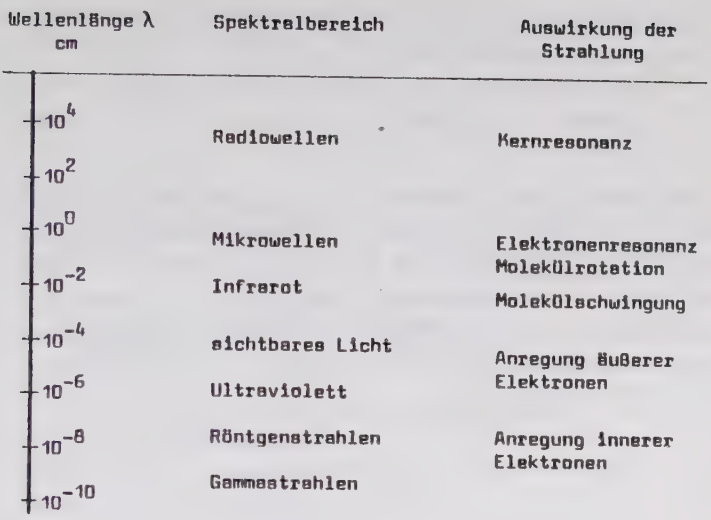


Abb. 4.17.1. Das elektromagnetische Spektrum

Unabhängig von der Wellenlänge unterscheidet man zwischen Emissions- und Absorptionsspektren. Ein Emissionsspektrum wird von einem Stoff ausgesendet, wenn er zunächst eine Anregung durch Zufuhr von Energie erfährt und diese anschließend ganz oder teilweise wieder abgibt. Die einfachste Form der Emissionspektroskopie ist die Untersuchung der Flammenfärbung durch die Alkalimetalle oder ihre Verbindungen. Ein Absorptionsspektrum entsteht, wenn durch Aufnahme von Strahlung bestimmte Bereiche aus dem eingestrahlten Spektrum aufgenommen, "herausgefiltert" werden. Den Zusammenhang zwischen der Frequenz der Strahlung und ihrer Energie stellt die Planckache Beziehung (1) auf.

$$E = h \cdot \nu \qquad (1)$$

h ist eine Konstante (Planckches Wirkungsquantum) und hat den Wert $6.626 \cdot 10^{-34}$ J · sec. Die Verknüpfung von Wellenlänge einer elektromagnetischen Strahlung und ihrer Frequenz ermöglicht die

Lichtgeschwindigkeit c, die im Vakuum einen konstanten Wert hat ($c = 2.9979 \cdot 10^8$ m/sec).

$$c = \lambda \cdot \nu \qquad (2)$$

Planck nahm an, daß Strahlungsenergie nicht kontinuierlich sondern diskret (gequantelt) absorbiert oder emittiert werden kann. Das bedeutet gleichzeitig, daß ein Stoff, der Strahlung aufnimmt oder abgibt, seinen Energiegehalt diskret verändert. Er wird auf ein höheres Energieniveau gehoben oder fällt auf ein niedrigeres zurück. Damit ergibt sich für einen solchen Fall die Energieänderung ΔE (n = ganze Zahl).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = n \cdot h \cdot \nu \qquad (3)$$

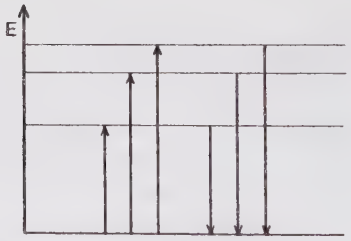


Abb. 4.17.2. Übergangsmöglichkeiten der Energieniveaus von verschiedenen Schwingungszuständen eines Stoffes

Die Spektroskopie befaßt sich nun mit der Messung der Aufnahme oder Abgabe diskreter Strahlungsenergie, wobei die Lagen der Absorptionen bzw. Emissionen als Banden oder Linien im Spektrum der elektromagnetischen Strahlung beobachtet werden.

Entsprechend ihrem Aufbau haben Atome oder Moleküle ein oder mehrere Systeme von Energieniveaus, Termschemata genannt, deren Abstände strukturtypisch sind. Die Messung der Gesamtheit eines Spektrums ist daher ein vorzügliches Verfahren zur Identifizierung von Substanzen und zur Aufklärung der Molekülstruktur.

Je nach Wellenlänge der untersuchten Strahlung ist eine eigene Meßtechnik erforderlich. Die Apparaturen für die Absorptionsspektroskopie im Bereich des infraroten, des sichtbaren und des ultravioletten Lichtes sind jedoch prinzipiell gleich aufgebaut.

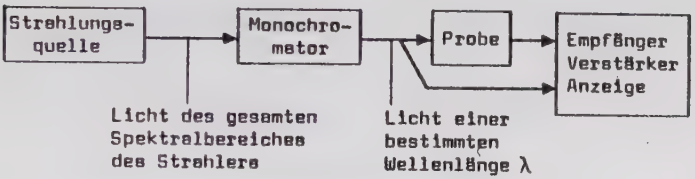
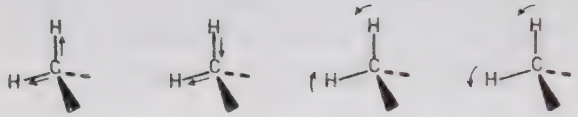


Abb. 4.17.3. Bauprinzip eines Absorptionsspektralphotometers

Aus dem Licht der Strahlungsquelle, im Falle des IR ein elektrisch beheizter Nickel-Chrom-Streifen, wird im Monochromator (Gitter) Licht einer bestimmten Wellenlänge erzeugt, diese wird in einen Probenstrahl, der die Probe durchdringt, und in einen Vergleichsstrahl aufgeteilt. Der Empfänger nimmt die Signale beider Strahlen auf, vergleicht elektronisch die Lichtintensitäten und registriert die Abschwächung der Strahlung nach Durchdringen der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Die Infrarotspektroskopie befaßt sich mit Absorptionserscheinungen im Wellenlängenbereich von 0.76 bis 500 µm, wobei besonders der mittlere IR-Bereich von 2.5 bis 25 µm zur Strukturbestimmung von Molekülen herangezogen wird. Durch die infrarote Strahlung werden Moleküle und Atomgruppierungen in Molekülen zu Schwingungen angeregt. Viele der daraus resultierenden Absorptionen sind charakteristisch für bestimmte Strukturen und Atomanordnungen. Abbildung 4.17.4. zeigt einige Beispiele für derartige Schwingungen an einer Methylengruppe. Je komplizierter der Molekülaufbau ist, umso zahlreicher werden die Absorptionsbanden, die mit einem IR-Spektralphotometer gemessen werden können.



Valenzschwingung Deformationsschwingung

Abb. 4.17.4. Beispiele für IR-aktive Molekülschwingungen (WILLIAMS, D.H. et al, 1971.45)

Tabelle 4.17.1. gibt einige Beispiele für die Lage charakteristischer Absorptionsbanden.

Tab. 4.17.1. Absorptionbanden einiger Atomgruppierungen; die Zahlenangaben erfolgen als Wellenzahl (cm^{-1}) -dies ist die reziproke Wellenlänge- (s.a.O. 53-69)

2960 - 2850	C-H-Valenzschwingung in CH_3, CH_2
3650 - 3590	O-H-Valenzschwingung in freiem OH
2260 - 2150	C≡C-Valenzschwingung
1680 - 1620	C=C-Valenzschwingung
1725 - 1700	C=O-Valenzschwingung in gesättigten Carbonsäuren

Außer in der Strukturaufklärung werden die spektroskopischen Verfahren auch in der quantitativen Analyse angewendet, da die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge λ in einem Zusammenhang mit der Konzentration c der Probe steht. Durch Vergleich von Lösungen bekannter Konzentrationen (Eichlösungen) mit Probelösungen ist eine entsprechende Aussage möglich.

Grundlage für die quantitative photometrische Analyse ist das Lambert-Beer-Gesetz. Schickt man ein Bündel elektromagnetischer Strahlen der Intensität I_0 durch die Lösung eines Stoffes, so

wird I_0 nach dem Durchlaufen der mit Probelösung gefüllten Küvette auf I abgeschwächt ($I = I_0 - \Delta I$). Die Abnahme der Intensität ΔI längs des durchstrahlten Weges ist proportional der Schichtdicke d und der Konzentration c des gelösten Stoffes. Man bezeichnet den dekadischen Logarithmus des Quotienten aus I_0 und I als Extinktion E_λ bei einer bestimmten Wellenlänge λ und es gilt das Lambert-Beer-Gesetz (4).

$$E_\lambda = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \qquad (4)$$

ε_λ ist ein Proportionalitätsfaktor und wird Extinktionskoeffizient genannt.

Die Auftragung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration bei konstantgehaltener Schichtdicke und einer bestimmten Wellenlänge ergibt oft über einen begrenzten Konzentrationsbereich eine Gerade mit der Steigung ε_λ. Eine solche Eichgerade, die mit Lösungen bekannten Gehaltes aufgestellt wird, dient nun zur Bestimmung des Gehaltes von Lösungen unbekannter Konzentration.

4.17.3. Prinzip der Methode

Beim Durchgang von infraroten Strahlen verschiedener Wellenlänge durch Substanzen (Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe oder Lösungen) entstehen Absorptionsbanden, die ein geeigneter Empfänger registriert. Die Auswertung solcher Banden kann der Strukturaufklärung und der quantitativen Bestimmung von Stoffen dienen.

4.17.4. Arbeitsvorschrift

Zunächst sollen einige allgemeine Punkte angesprochen werden. Da das Material für die Küvettenfenster bei der IR-Spektroskopie Kochsalz ist, müssen einige Regeln beachtet werden, um diese wertvollen Fenster vor Beschädigungen zu bewahren:

- Küvetten vor Feuchtigkeit schützen
- nicht mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln füllen oder spülen
- nur speziell dafür vorgesehene Lösungsmittel verwenden
- Küvetten, die nicht im Gebrauch sind, im Exsikkator aufbewahren.

Chloroform ist ein leichtflüchtiges Lösungsmittel, dessen Dämpfe narkotisierend wirken. Alle Gefäße, die dieses Lösungsmittel enthalten, sind gut zu verschließen. Beim Spülen mit Chloroform sollen möglichst kleine Mengen verwendet werden.

Alle Spektren werden nach dem Kompensationsverfahren aufgenommen, das darauf beruht, daß gleichartige Absorptionen in Proben- und Vergleichsstrahl nicht angezeigt werden. Dadurch ist es möglich, bei einer in einem Lösungsmittel gelösten Substanz das Spektrum der Lösungsmittelkomponente zu unterdrücken. Praktisch wird so verfahren, daß man in den Meßstrahl die Küvette mit der gelösten Substanz und in den Vergleichsstrahl die Lösungsmittelküvette bringt. Eine wichtige Voraussetzung für die Wirksamkeit dieses Verfahrens ist eine exakt gleiche Schichtdicke bei beiden Küvetten.

a) Je 25 - 35 mg Salicylsäure, Acetylsalicylsäure und Salicylsäuremethylester werden in kleine Reagenzgläser mit Stopfen eingewogen und je 1 ml Chloroform hinzupipettiert. Sobald sich die Substanzen gelöst haben, können die Lösungen in die Küvetten

gefüllt und nach dem Kompensationsverfahren Spektren aufgenommen werden.

b) Zur quantitativen Bestimmung von Acetylsalicylsäure in einem Medikament werden zunächst vier Eichlösungen aus reiner Acetylsalicylsäure in Chloroform hergestellt. Die Proben für diese Lösungen werden direkt in Reagenzgläser mit Schliffstopfen eingewogen. Es werden jeweils 2 ml Eichlösung der folgenden Konzentrationen hergestellt.

1. 5 - 8 mg/ml
2. 12 - 15 mg/ml
3. 20 - 25 mg/ml
4. 30 - 35 mg/ml

Eine fein gepulverte Menge eines Medikamentes (sie ist abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung des verwendeten Arzneimittels und wird am Praktikumstag bekanntgegeben, z.B. 60 - 70 mg ASPIRIN®) wird in ein verschließbares Reagenzglas eingewogen, mit 2 ml Chloroform versetzt und zur Extraktion der Acetylsalicylsäure fünf Minuten gut geschüttelt. Anschließend wird hochtourig abzentrifugiert, bis der Überstand klar ist. Dieser Arbeitsgang ist notwendig, wenn das Medikament Stoffe enthält, die sich nicht in Chloroform lösen, z.B. Bindemittel. Der klare Überstand wird abgehebert und zur Aufnahme des Spektrums verwendet.

Von den vier Eichlösungen und der Probelösung werden nach diesen Vorbereitungen Spektren nach der Kompensationsmethode aufgenommen.

4.17.5. Arbeitsmittel

IR-Spektralphotometer UNICAM SP 1000
2 Kochsalzküvetten (Schichtdicke 0.01 cm)
10 Reagenzgläser (160 x 16) mit Schliffstopfen

Mörser mit Pistill
Salicylsäure
Acetylsalicylsäure
Salicylsäuremethylester
Medikament
Chloroform zur Spektroskopie

4.17.6. Auswertung

a) Interpretieren Sie die Spektren der Salicylsäure, der Acetylsalicylsäure und des Salicylsäuremethylesters mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Tabellen.

b) Werten Sie die Spektren der Eichlösungen und der Arzneimittelprobe nach dem unten beschriebenen Verfahren aus (Banden 1090 und 1616 cm^{-1}). Fertigen Sie eine Eichgerade an und bestimmen Sie den Acetylsalicylsäuregehalt des Medikamentes.

Zur Bestimmung von I_0 und I wendet man bei IR-Spektren häufig das Grundlinienverfahren an. Man wählt zunächst bei einer bestimmten Frequenz eine charakteristische Bande aus dem Spektrum aus und legt an diese Stelle durch zwei von der Konzentration unabhängige Punkte, meist die flankierenden Durchlässigkeitsmaxima, eine Gerade (Grundlinie) und bezieht darauf die Größe I_0. Der Wert I der Bande resultiert aus dem Minimum an Durchlässigkeit. Der Schnittpunkt (S) entsteht, wenn man das Lot vom Minimum (M) der Bande auf die 100 %-Linie fällt (Abbildung 4.17.5.).

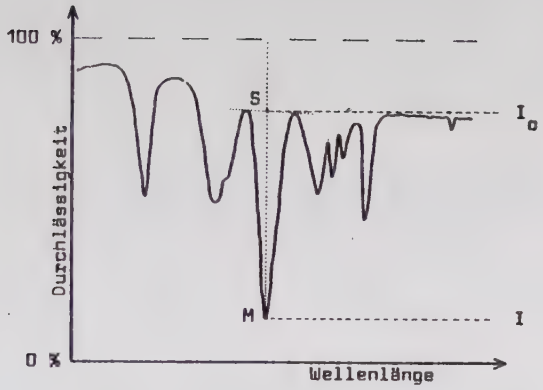


Abb. 4.17.5. Quantitative Auswertung von IR-Spektren

4.18. Darstellung eines Azofarbstoffes

4.18.1. Aufgabenstellung

Stellen Sie durch Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure mit Salicylsäure einen Azofarbstoff her.

4.18.2. Grundlagen

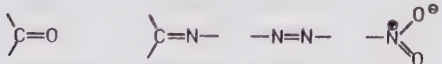
Farbmittel werden unterteilt in lösliche Stoffe, die Farbstoffe, und in unlösliche Substanzen, die Pigmente. Farbige Stoffe im engeren Sinne sind anorganische oder organische Substanzen, die aus dem Spektrum des sichtbaren weißen Lichtes (400 - 800 nm) einen Teil absorbieren und damit dem menschlichen Auge in der Komplementärfarbe erscheinen, die aus der Summe der Reststrahlung des Spektrums entsteht (siehe auch Versuch 4.17.). Ein solcher Stoff kann in zweierlei Hinsicht farbig erscheinen, liegt er in fester Form vor, so reflektiert er die Komplementärfarbe, liegt er jedoch in gelöster Form vor, so absorbiert er in der Lösung einen Teil der Strahlung und die Flüssigkeit erscheint in der entsprechenden Farbe. Einige Beispiele zeigt Tabelle 4.18.1..

Tabelle 4.18.1. Absorption und Farbigkeit im Bereich des sichtbaren Lichtes

Anteil, der aus dem weißen Licht absorbiert wird	Farbe, in der der Stoff erscheint
rot	grün
orange	blau
gelb	violett
grün	rot
blau	orange
violett	gelb

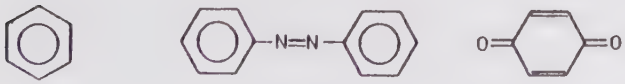
Absorption setzt die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie voraus. Diese Wechselwirkung besteht darin, daß der Stoff die Energie der Strahlung aufnimmt und dabei selber einen höheren (angeregten) Energiezustand einnimmt, die Reststrahlung hingegen ist um einen entsprechenden Betrag in ihrer Energie erniedrigt.

Die Absorptionsfähigkeit für Energie aus dem Spektrum des sichtbaren Lichtes und damit die Farbigkeit organischer Verbindungen beruht auf dem Vorhandensein sogenannter chromophorer Gruppen in Verbindung mit konjugierten π-Elektronensystemen, die bei Aufnahme von Strahlungsenergie angeregte Zustände einnehmen können, während die Anwesenheit dieser Chromophoren oder konjugierter Doppelbindungssysteme allein nicht ausreicht, um die Substanz farbig erscheinen zu lassen.



Carbonyl- Carbamin- Azo- Nitro- -Gruppe

Abb. 4.18.1. Einige chromophore Gruppen



Benzol farblos | Azobenzol rot | p-Benzochinon goldgelb

Abb. 4.18.2. Wirkung chromophorer Gruppen

Meist ist noch die Anwesenheit weiterer Gruppierungen im Molekül notwendig, um die Absorption im sichtbaren Bereich und damit eine Farbigkeit hervorzurufen. Solche auxochrome Gruppen sind meist Substituenten mit freien Elektronenpaaren, die die angeregten π-Elektronensysteme weiter stabilisieren.

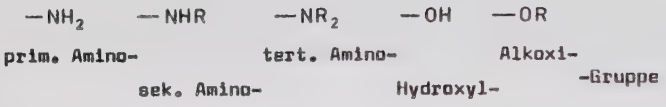
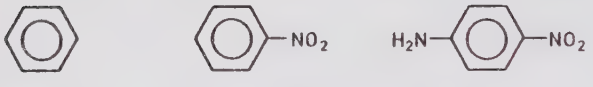


Abb. 4.18.3. Einige auxochrome Gruppen



Benzol farblos | Nitrobenzol farblos | p-Nitroanilin gelb

Abb. 4.18.4. Wirkung chromophorer und auxochromer Gruppen

Bei der Entwicklung von Farbmitteln versucht der Chemiker Systeme aus konjugierten π-Elektronensystemen mit chromophoren und auxochromen Gruppen so zu koppeln, daß die gewünschten Farben entstehen. Durch die Einführung weiterer Gruppen wird außerdem gewährleistet, daß der entstandene Stoff in der Lage ist, mit seinem Untergrund, z.B. Natur- oder Kunstfasern, Leder oder Papier, eine feste Bindung einzugehen und ihm eine licht- und bei Textilien waschechte Farbe zu verleihen. Solche Eigenschaften können bereits durch auxochrome Gruppen bewirkt werden.

Die Umsetzung von primären aromatischen Aminen mit salpetriger Säure in der Kälte liefert eine Verbindungsgruppe der allgemeinen Formel

$$Ar—\overset{\oplus}{N}\equiv N|\ \ X^{\ominus}$$

(X = $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $NO_3^{\ominus}$, $HSO_4^{\ominus}$, $BF^{\ominus}$, Ar—H = Aromat)

Diese Diazoniumsalze sind relativ instabil und werden selten in fester Form isoliert, sondern sofort nach ihrer Darstellung (Diazotierung) in wäßriger Lösung weiterverarbeitet. Salpetrige Säure wird dabei aus einer Mineralsäure (HX) und Natriumnitrit in der Lösung dargestellt.

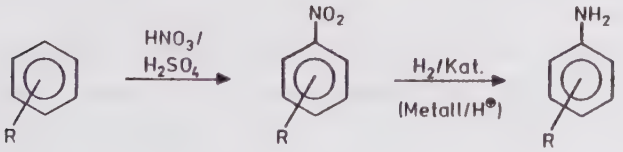
$$Ar{-}NH_2 + NaNO_2 + 2\,HX \longrightarrow Ar{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\,|\;\;X^{\ominus} + NaX + 2\,H_2O$$

Auf dem Weg über Diazoniumsalze ist es möglich, verschiedene Gruppen in den aromatischen Ring einzuführen (Substitution).

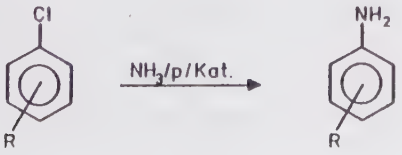
$$Ar{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\,| \;+\; :Z \longrightarrow Ar{-}Z \;+\; N_2$$

(:Z = -F, -Cl, -Br, -J, -CN, -OH, -H)

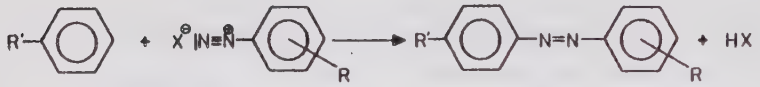
In dieser Weise eröffnet die Diazotierung eine große Anzahl von präparativen Möglichkeiten im Rahmen von Synthesen aromatischer Verbindungen, da die Einführung einer Nitrogruppe in den aromatischen Ring und ihre Reduktion zur Aminogruppe keine großen Schwierigkeiten bereitet.



Auch die Behandlung halogenierter Aromaten mit Ammoniak unter Druck liefert Amine.



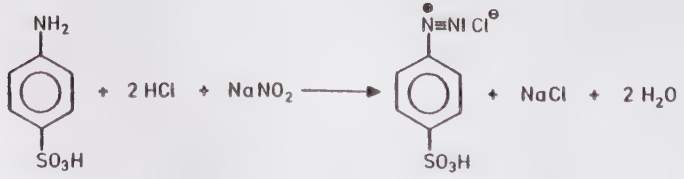
Eine weitere wichtige Reaktion der Diazoniumsalze ist die Azokupplung. Bei dieser elektrophilen aromatischen Substitution wird die Diazoniumverbindung an einen weiteren aromatischen Ring angehängt (Azokupplung).

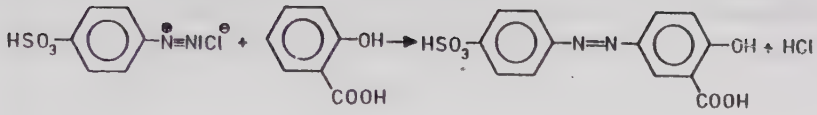


(R´= elektronenspendende Gruppe, z.B. -OH, $-NH_2$, -NHR, ...)

Die bei dieser Kupplungsreaktion entstehende Azoverbindung ist je nach Art der eingesetzten Diazonium- und der Kupplungskomponente mehr oder weniger stark gefärbt (Azofarbstoff). Mit der Zahl der Azogruppen in einem FarbstoffmolekÜl sinkt die Wasserlöslichkeit, während die Farbtiefe meist zunimmt. "Die Azokupplung wird technisch in großem Umfang zur Herstellung von Azofarbstoffen angewandt. Diese Farbstoffklasse stellt mit etwa der Hälfte den Hauptanteil der gesamten Farbstoffproduktion." (ORGANIKUM, Autorenkollektiv, 1972.595).

Im vorliegenden Versuch ist die Sulfanilsäure Diazoniumkomponente und die Salicylsäure Kupplungskomponente. Der entstehende Farbstoff ist leicht wasserlöslich und je nach pH-Wert der Lösung gelbrot bis braunrot.





4.18.3. Prinzip der Methode

Durch Kupplung von Diazoniumionen mit aromatischen Aminen oder Phenolen entstehen nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution Azofarbstoffe. Im folgenden Versuch wird als Kupplungskomponente die Salicylsäure verwendet.

4.18.4. Arbeitsvorschrift

25 mmol Sulfanilsäure-Natriumsalz und 25 mmol Natriumnitrit werden in 10 ml Wasser (evtl. wenig erwärmen) gelöst und unter Kühlung und ständigem Rühren 60 mmol Salzsäure als halbkonzentrierte Säure in kleinen Portionen zugegeben. Dabei soll die Temperatur $5^{o}C$ nicht übersteigen. Die Zugabe sollte nach etwa einer Stunde beendet sein. Die Diazoniumsalzlösung wird dann direkt zur Azokupplung weiterverarbeitet.

Zu einer Lösung von 25 mmol Salicylsäure in 75 mmol Natriumhydroxidlösung der Konzentration 2 mol/l wird unter Rühren und Kühlung die Lösung des Diazoniumsalzes langsam zugegeben. Der pH-Wert wird kontolliert und gegebenenfalls durch Zugabe von weiterer Natronlauge alkalisch gehalten. Der Farbstoff wird durch

Zugabe von Kochsalz ausgefällt, auf einer Nutsche abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Steht eine elektrische Tischzentrifuge zur Verfügung, kann das Produkt auch abzentrifugiert werden. (ORGANIKUM, Autorenkollektiv, 1972. 583,594)

4.18.5. Arbeitsmittel

Magnetrührer mit Rührfisch
Thermometer 0 + 100°C
Sulfanilsäure-Natriumsalz
Salicylsäure
Natriumnitrit
Salzsäure (konz.)
Natriumhydroxid
Natriumchlorid

4.18.6. Auswertung

Berechnen Sie die Ausbeute an Azofarbstoff in Prozent der Theorie bezogen auf den Einsatz an Salicylsäure. Interpretieren Sie das Ergebnis.

4.19. Darstellung eines Kunstharzes

4.19.1. Aufgabenstellung

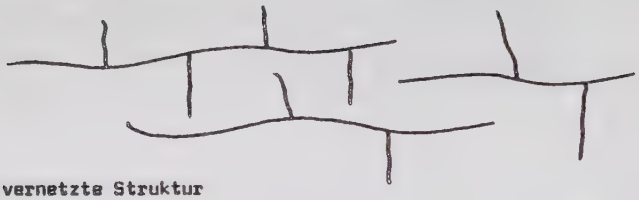
Stellen Sie durch Polykondensation von Salicylsäure und Phenol mit Formaldehyd im alkalischen Medium einen Kunststoff her.

4.19.2. Grundlagen

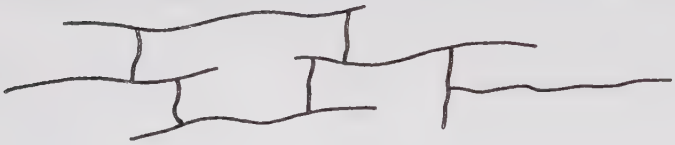
Kunststoffe im engeren und allgemein gebräuchlichen Sinne sind makromolekulare Stoffe, die entweder vollsynthetisch oder aus Naturprodukten halbsynthetisch durch Modifikation hergestellt werden. Wurden Kunststoffe anfangs als Ersatz für Naturstoffe und diesen sehr ähnlich dargestellt, so merkte man bald, daß es durch die Verbesserung von Synthesewegen und die Entwicklung neuer Verfahren möglich war, Stoffe herzustellen, die völlig neue und vor allem vielseitige Verwendungsmöglichkeiten erschlossen. Heute sind Kunststoffe aus unserer Welt nicht mehr wegzudenken. H. STAUDINGER legte 1920 - 1930 die theoretischen Grundlagen einer darauffolgenden stürmischen Entwicklung der Kunststoffherstellung, als er herausfand, daß durch Zusammenlagerung von Grundbausteinen Makromoleküle entstehen, die aus mehr als 1000 hauptvalenzmäßig verbundenen Atomen aufgebaut sind. Derartige Moleküle weisen je nach Art des Stoffes und Herstellungsweise verschiedene Strukturen auf, die entscheidend für die Eigenschaften des Kunststoffes sind:

1. Linearstruktur

2. verzweigte Struktur



3. vernetzte Struktur



Von den vielen Möglichkeiten der Unterteilung der Kunststoffe in verschiedene Gruppen soll hier lediglich die Klassifikation entsprechend der chemischen Bildung vorgenommen werden, an Hand derer anschließend eine Besprechung erfolgt:

a) Polymerisate
b) Polykondensate
c) Polyaddukte
d) modifizierte Naturstoffe

a) Bei der Polymerisation treten gleiche oder seltener auch verschiedenartige ungesättigte Moleküle unter Aufspaltung der Doppelbindung zu langen Ketten zusammen.

$$n\ CH_2 = \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \longrightarrow \left(CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \right)_n$$

(R = H, CH_3, C_6H_5, Cl, ...)

Nach Auslösung der Reaktion durch Radikale oder Ionen unterscheidet man radikalische und ionische Polymerisation. Zu den typischen

und bekannten Polymerisationskunststoffen gehören z.B. Polyäthylen, Polystyrol und Polyvinylchlorid.

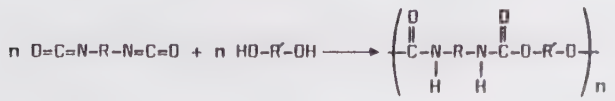
b) Im Verlauf der Polykondensation treten zwei oder mehrere verschiedene niedermolekulare Reaktionspartner unter Austritt von Spaltprodukten (oft Wasser) zu Makromolekülen zusammen. Wichtig für den Fortgang der Reaktion ist das Vorhandensein von mindestens zwei funktionellen Gruppen bei jedem Reaktionspartner, da sonst die Ausbildung von langen, verzweigten oder vernetzten Ketten nicht möglich ist. Am Beispiel der Veresterung soll die Kondensation und die Polykondensation gezeigt werden.

Kondensation von Alkohol und Carbonsäure

Polykondensation von Diol und Dicarbonsäure

In ähnlicher Weise entstehen aus Diaminen und Dicarbonsäuren Polyamide. Durch Kondensation mit Formaldehyd entstehen aus Phenolen sogenannte Phenoplaste und z.B. aus Harnstoff oder Melamin sogenannte Aminoplaste. Auch hier geht die Reaktion unter Wasseraustritt vonstatten.

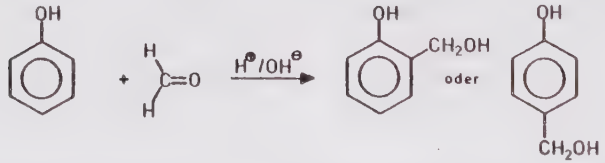
c) Bei der Polyaddition entstehen Makromoleküle aus mindestens zwei bifunktionellen Monomeren durch Addition an Doppelbindungen und Wanderung von Wasserstoffatomen, Spaltprodukte entstehen bei diesem Reaktionstyp nicht.



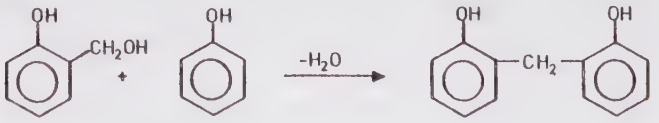
Auf diesem Wege werden vor allem Polyurethanschaumstoffe und Epoxyharze hergestellt.

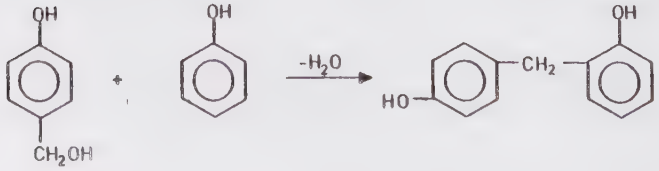
d) Naturstoffe werden entweder direkt zur Produktion von Gebrauchsgegenständen verwendet (Seide, Wolle, Baumwolle, Horn) oder durch chemische Behandlung modifiziert, um sie für bestimmte Zwecke nutzbar zu machen. Durch Veresterung der OH-Gruppen der Cellulose mit Essigsäureanhydrid entsteht z.B. Celluloseacetat, das als Acetatseide in der Textilindustrie Verwendung findet.

Da es sich bei der Herstellung von Kunststoffen aus Salicylsäure um eine Kondensation wie die der Phenole handelt, soll diese Umsetzung, die mit zu den ältesten Reaktionen zur Herstellung von Kunststoffen gehört, eingehender besprochen werden. Phenol oder Phenolderivate reagieren mit Formaldehyd in Anwesenheit von Säure oder Alkali zu o- oder p-Hydroximethylverbindungen,

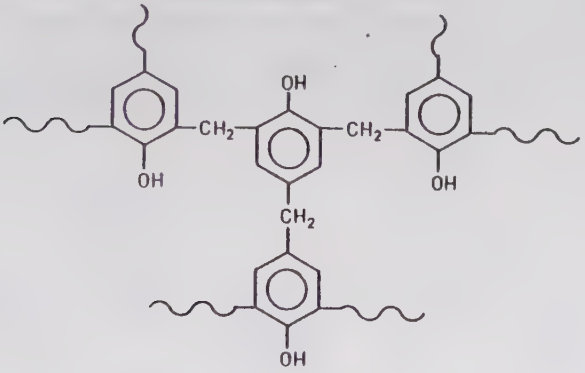


die unter Abspaltung von Wasser mit weiterem Phenol kondensieren können.

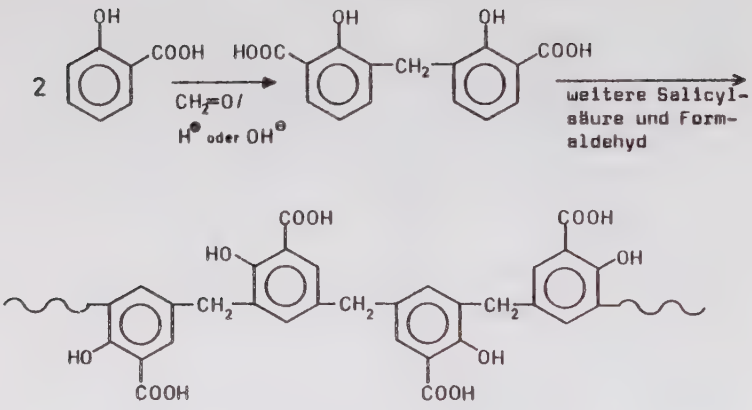




Die so entstandenen dimeren Produkte reagieren mit weiterem Formaldehyd und Monomeren zu Polykondensaten, deren Vernetzungsgrad sich nach den Reaktionsbedingungen richtet.



Im sauren Medium entstehen sogenannte Novolake, lineare, relativ kurze Moleküle, die wegen ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu Lacken und Imprägniermitteln verarbeitet werden. Bei der alkalischen Kondensation entstehen zunächst sogenannte A-Harze oder Resole, die in der weiteren Bearbeitung bei 150°C zu Resitolen (B-Harze) und über 150°C zu Resiten (C-Harze) kondensiert werden, die jeweils verschiedene Eigenschaften aufweisen. Das Verhältnis von Phenol und seinen Derivaten als Ausgangsstoffe bestimmt die Eigenschaften der entstehenden Produkte, insbesondere auch die Löslichkeit in anorganischen Säuren oder Basen oder in organischen Lösungsmitteln. Kondensationsprodukte aus Salicylsäure oder Phenol und Salicylsäure mit Formaldehyd lösen sich in Alkalicarbonatlösungen, sowie in Äthanol und Aceton. Die Reaktion zu einem Salicylsäureharz mit Linearstruktur sei kurz skizziert. Im Beisein von Phenol entstehen im Gegensatz dazu wahrscheinlich verzweigte und vernetzte Strukturen.



4.19.3. Prinzip der Methode

Durch Polykondensation von Salicylsäure und Phenol mit Formaldehyd entsteht ein Kunstharz.

4.19.4. Arbeitsvorschrift

19 g Phenol und 15 g Salicylsäure werden in 30 ml 35 %iger Natronlauge gelöst und mit 100 ml Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 25 ml 30 - 35 %ige Formaldehydlösung und überläßt den Ansatz drei bis vier Tage bei Raumtemperatur sich selbst. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch mit reichlich konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der weiße Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und in einem Reagenzglas erhitzt,

bis alles Wasser verdampft ist und schließlich eine klare Schmelze vorliegt. Diese gießt man auf ein Strück Blech oder eine Glasplatte oder läßt sie im Glas zu einem klaren festen Harz erkalten, das sich mit der Zeit (mehrere Tage) trübt. Für Löseversuche können einige kleine Späne abgeschlagen werden. (Farbwerke Höchst, D.R.P. 386 733, Kl. 39c, Gr. 1, 7.1.1920).

4.19.5. Arbeitsmittel

Salicylsäure
Phenol
Formaldehydlösung, 30 - 35 %ig
Natriumhydroxid
Salzsäure
Aceton
Äthanol
Natriumcarbonat

4.19.6. Auswertung

Untersuchen Sie die Eigenschaften des entstandenen Harzes und vergleichen Sie die Löslichkeiten in Aceton, Äthanol, verdünnter Natriumcarbonatlösung und Natronlauge.

4.20. Hemmung der alkoholischen Gärung

4.20.1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie mit Hilfe von Gärungssaccharimetern die Wirkung von Natriumsalicylat auf die Gärwirkung von Hefe.

4.20.2. Grundlagen

Die alkoholische Gärung gehört zu den am längsten bekannten und genutzten chemischen bzw. biochemischen Prozessen. Gärungsprozesse sind Energie liefernde Vorgänge, bei denen durch Zellen oder deren Extrakte aus energiereichen Molekülen, wie z.B. Kohlenhydraten, in Abwesenheit von Sauerstoff (anaerober Vorgang) z.B. Äthanol und Kohlendioxid oder auch Milchsäure entstehen. Die Gärung stellt einen der grundlegenden Prozesse zur Energielieferung im tierischen Organismus dar, der allgemein als Glycolyse bezeichnet wird. Die Glycolyse ist die anaerobe Spaltung von Glucose unter Energiegewinn zu Milchsäure im tierischen Organismus (Muskel), zu Äthanol und Kohlendioxid bei der Hefe und zu Glycerin-3-Phosphat im Insektenflugmuskel und wird durch ein kompliziertes Enzymsystem katalysiert (GRIMMER, G., 1969.223f). Extrahiert man die Enzyme der Gärung aus dem Zellmaterial, so kann die sogenannte zellfreie Gärung durchgeführt werden, für deren Entdeckung 1907 der Nobelpreis für Chemie an E. BUCHNER verliehen wurde. Die alkoholische Gärung durch die in der Hefe enthaltenen Enzyme liefert aus Glucose Äthanol und Kohlendioxid nach der folgenden Gesamtreaktion.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

Phenol und viele seiner Derivate sind je nach Art mehr oder weniger starke Desinfektionsmittel, die man nach ihrer Wirkung in antiseptische und in desinfizierende Stoffe einteilen kann. Antiseptisch wirkende Stoffe hemmen die Entwicklung von Mikroorganismen solange sie zugegen sind. Sie wirken bakteriostatisch, während desinfizierende Substanzen Mikroorganismen abtöten und nachhaltig jegliches Bakterienwachstum verhindern (GEBHARDT, H., 1964.338).

Während Phenol je nach seiner Konzentration beide Wirkungen haben kann, wird Salicylsäure im allgemeinen als starkes Antiseptikum bezeichnet, das neben seiner sonstigen medizinischen Anwendung vor allem auf Grund der fäulnis- und gärungshemmenden Wirkung auch im Haushalt als Konservierungsstoff angewendet werden kann. So werden z.B. die Gärungsprozesse zum Alkohol, zur Milchsäure und zur Essigsäure in Fruchtsäften und Eingemachtem, in Milch und in Wein unterbunden.

Das Hefewachstum in zuckerhaltigen Lösungen wird durch Salicylsäure bereits bei einer Konzentration von 0.1 % stark gehemmt (HEIDE, C. et al, 1910, WEHMER, 1897). Die Gärwirkung des Hefepreßsaftes wird durch Zusatz von 0.27 % Salicylsäure um etwa 35 % herabgesetzt (DUCHÁČEK, F., 1909).

Der Verlauf der alkoholischen Gärung läßt sich auf Grund der Kohlendioxidentwicklung leicht quantitativ verfolgen und eignet sich somit gut für die Behandlung von Hemmversuchen mit Antiseptika.

Man läßt die Gärung in Gegenwart bestimmter Konzentrationen von Hemmstoffen ablaufen und vergleicht die Gasentwicklung in der Zeiteinheit mit unbehandelten Blindproben. Zur quantitativen Erfassung der Gasmengen kann man neben anderen Typen von Gärröhrchen sogenannte Gärungssaccharimeter nach Einhorn verwenden, an denen in einem kalibrierten Rohr die jeweilige Kohlendioxidmenge direkt abgelesen werden kann. Derartige Saccharimeter wurden früher unter anderem zur Zuckerbestimmung im Harn eingesetzt.

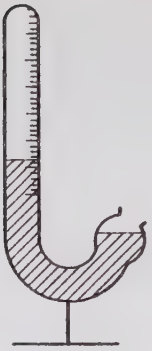


Abb. 4.20.1. Gärungssaccharimeter nach Einhorn

4.20.3. Prinzip der Methode

Die Hemmung der alkoholischen Gärung durch ein Antiseptikum wird an Hand der veränderten Kohlendioxidentwicklung der Reaktion direkt registriert.

4.20.4. Arbeitsvorschrift

Für vier Gärungssaccharimeter wird der folgende Ansatz zubereitet: 9 g Glucose werden in 90 ml Wasser gelöst, mit 300 mg Trokkenhefe oder 1 g frischer Bäckerhefe versetzt und gut verrührt. Zu je 20 ml dieser Aufschlämmung gibt man 100, 60, 30 mg Natriumsalicylat gelöst in je 10 ml Wasser und zu den 20 ml eines vierten Ansatzes 10 ml reines Wasser als Blindprobe. Die vier Gärröhrchen werden beschriftet und mit 10 ml einer jeden Probe so gefüllt, daß im geschlossenen Schenkel keine Luftblase mehr vorhanden ist, und an einem warmen Ort (25°C) sechs bis acht Stunden aufbewahrt. Nach dieser Zeit können die Volumina an entwickeltem Kohlendioxid abgelesen werden. Bei der Durchführung des Versuchs in kälteren Räumen kann die Gärung nachmittags angesetzt werden, die Ergebnisse liegen dann im Laufe des folgenden Tages vor.

4.20.5. Arbeitsmittel

4 Gärungssaccharimeter nach Einhorn
Trockenhefe oder Bäckerhefe
Glucose
Natriumsalicylat

4.20.6. Auswertung

Der Gehalt eines jeden Ansatzes an Natriumsalicylat ist zu berechnen und in Gewichtsprozenten anzugeben. Die Mengen an entstandenem Kohlendioxid werden mit der Blindprobe (0 % Hemmung oder 100 % Gärkraft) verglichen und in Prozenten in Bezug auf die unbehandelte Probe angegeben.

5. PHYSIKALISCH-CHEMISCHES SCHULVERSUCHSPRAKTIKUM

5.1. Zonenschmelze

5.1.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß beim Durchlaufen einer flüssigen Zone durch einen Festkörper die Reinigung eines Feststoffes erfolgen kann. Das Verfahren eignet sich besonders zur Reinigung solcher Stoffe, die z.B. durch Umkristallisieren aus Lösungsmitteln oder durch Destillation nicht gereinigt werden können oder sich auf Grund ihrer Eigenschaften einem solchen Verfahren überhaupt entziehen, z.B. Metalle.

5.1.2. Geräte und Chemikalien

Kupferdraht 1 mm Ø (z.B. aus Unterputzleitung)
Stromversorgungsgerät
Amperemeter
Verbindungskabel
Glasrohr dünnwandig, 5 - 8 mm Innendurchmesser
Uhrwerk, z.B. Stoppuhr
Naphtalin
Methylorange

5.1.3. Ausführung

Der Versuch sollte als Demonstrationsversuch durchgeführt werden. Es wird eine Apparatur aufgebaut, wie sie in Abbildung 5.1.1. gezeigt ist. Der Kupferdraht wird zu einer Spirale mit einer Wick-

lung gebogen, deren Innendurchmesser wenig größer ist, als der des verwendeten Glasrohres. Diese Spirale wird so an einem Stativ befestigt, daß das Glasrohr an einem Faden frei in der Öffnung aufgehängt werden kann. Als Isolation des Kupferdrahtes können Glasrohrstücke oder auch ein Stopfen aus Asbest dienen.

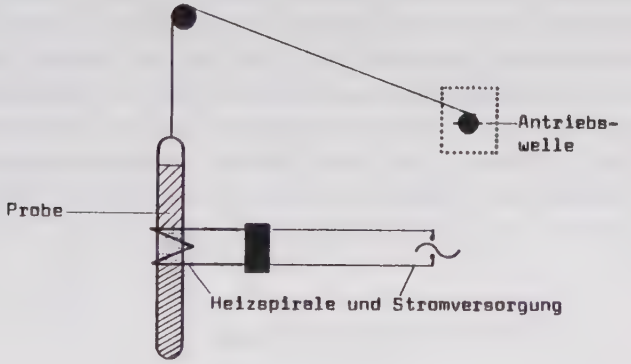


Abb. 5.1.1. Einfache Zonenschmelzapparatur

Ein Glasrohr von etwa 15 cm Länge wird an einem Ende zugeschmolzen und mit Naphtalin gefüllt, welches mit Methylorange leicht angefärbt ist. Dieser Farbstoff dient als Fremdstoff im Naphtalin. Konzentrationsänderungen können bereits mit bloßem Auge leicht festgestellt werden. Das Rohr wird zugeschmolzen und dabei mit einem Glashaken versehen oder mit einem Stopfen verschlossen, in den eine Öse aus Draht eingesteckt ist, und an einem Faden in die Apparatur eingehängt. Ein Uhrwerk (Stoppuhr), dessen Aufzugsknebel sich sehr langsam dreht, sorgt für die Bewegung des Rohres durch die Heizspirale, deren Temperatur mit Hilfe des Reglers an der Stromversorgung so einreguliert wird, daß die Schmelztemperatur des Naphtalin nur wenig überschritten wird.

(Versuchsdauer: 1 - 2 h)

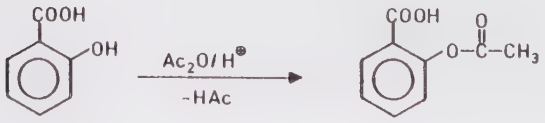
5.1.4. Auswertung

Bereits nach einer Stunde kann man erkennen, daß sich hinter der Schmelzzone, die in der Heizspirale entsteht, reines, weißes Naphtalin abgeschieden hat. Aus der verunreinigten Schmelze kristallisiert zuerst ein reiner Stoff aus. Bei dem vorgestellten Verfahren verbleiben die Verunreinigungen, hier der Farbstoff, in der Schmelzzone, die durch die Substanz hindurchwandert und reichern sich dort an. Mit dieser einfachen Apparatur gelingt es ein Verfahren vorzustellen, durch dessen Hilfe z.B. hochreine Metalle für die Herstellung elektronischer Bausteine erzeugt werden.

5.2. Darstellung der Acetylsalicylsäure

5.2.2. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß aus einer Säure bzw. ihrem Anhydrid und einem Alkohol unter Einfluß von Mineralsäuren eine neue Verbindung entsteht, die als Ester bezeichnet wird. Die hier entstehende Verbindung heißt Acetylsalicylsäure. Der Ester, dessen Darstellungsweg und Struktur unten abgebildet ist, wird zu einer Vielzahl von Arzneimitteln verarbeitet.



5.2.2. Geräte und Chemikalien

100 ml Erlenmeyerkolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen und Glasrohr, sowie Thermometer 0 + 100°C

Dreibein
Asbestdrahtnetz
Bunsenbrenner
Salicylsäure
Essigsäureanhydrid
Schwefelsäure (konz.)

5.2.3. Ausführung

5 g Salicylsäure und 10 g Essigsäureanhydrid werden im Reaktionsgefäß (Abb. 5.2.1.) gut vermischt und fünf Tropfen konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig hinzugefügt. Die Mischung wird etwa 30 min lang auf 70 - 80°C erhitzt. Anschließend läßt man sie bis auf 25 - 30°C erkalten und gießt das Reaktionsgemisch in 200 ml kaltes Wasser. Die anfallende Acetylsalicylsäure wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 70 - 80°C getrocknet (KERN, H., 1978). Nach einer Bestimmung der Ausbeute und mindestens einmaligem Umkristallisieren aus 50 %iger Essigsäure kann das Produkt zu weiteren Versuchen verwendet werden.

(Versuchsdauer: 1 h)

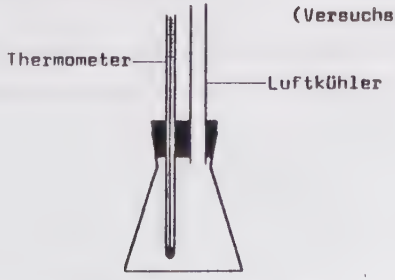


Abb. 5.2.1. Apparatur zur Veresterung

5.3. Umkristallisieren

5.3.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß Stoffe, die sich in Lösungsmitteln lösen, durch Kristallisation aus solchen Lösungen gereinigt werden können.

5.3.2. Geräte und Chemikalien

Bechergläser
Filtriergestell
Filtertrichter
Filterpapier
Dreibein
Asbestdrahtnetz
Bunsenbrenner
Salicylsäure
Methylenblau

5.3.3. Ausführung

In etwa 100 ml Wasser werden in der Siedehitze zwei Löffel Salicylsäure gelöst, die mit wenig Methylenblau verunreinigt wurde. Beim Erkalten kristallisiert aus der Lösung reine, weiße Salicylsäure in langen Nadeln aus, während der Farbstoff in der Mutterlauge verbleibt. Um den Effekt noch deutlicher zu zeigen, filtriert man die Kristalle ab und befreit sie durch Waschen mit reichlich Wasser von der noch anhaftenden Lösung.

(Versuchsdauer: 30 min)

5.3.4. Auswertung

Auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten in Wasser können Salicylsäure und z.B. eine Verunreinigung durch einen Farbstoff getrennt werden. Dieses Verfahren wird oft zur Reinigung von Rohprodukten angewendet. Als anorganisches Salz eignet sich beispielsweise Natriumsulfat für einen solchen Versuch.

5.4. Chromatographie

5.4.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß die chromatographischen Verfahren geeignet sind, Stoffgemische in ihre Komponenten aufzutrennen. Wirkungsprinzip ist die Wechselwirkung der zu trennenden Stoffe mit einem beweglichen und einem unbeweglichen Teil des Trennsystems.

5.4.2. Geräte und Chemikalien

Dünnschichtplatten Sil G/UV_{254} oder gleichwertige Kieselgelplatte

Farbstoffe: Buttergelb, Sudanrot G, Indophenol

(Bezugsmöglichkeit: MACHEREY-NAGEL + CO)

Chloroform

Chromatographietank oder abdeckbares Glas

Glaskapillaren (Herstellung aus Schmelzpunktröhrchen)

5.4.3. Ausführung

Auf einer Dünnschichtplatte werden 10 mm vom unteren Rand und jeweils 10 mm voneinander entfernt 3 Startpunkte mit einem weichen Bleistift markiert. Auf die Startpunkte trägt man mit Kapillaren jeweils geringe Mengen an Substanzlösung in der folgenden Reihenfolge auf:

a) Gemisch aus allen Farbstoffen (5.4.2.)
b) ein Farbstoff des Gemisches
c) Gemisch wie a)

und läßt es eine Zeit lang trocknen. Die Platte wird anschließend mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert, bis die Lösungsmittelfront nahezu den oberen Rand der Platte erreicht hat. Nach der Beendigung des Versuches (Laufzeit etwa 10 min) läßt man das Chloroform unter dem Abzug oder an einem geöffneten Fenster abdunsten. Da alle verwendeten Substanzen Farbstoffe sind, ist eine Auswertung ohne weitere Nachbehandlung der Platte möglich (MACHEREY-NAGEL + CO, 1974).

(Versuchsdauer: 30 min)

5.4.4. Auswertung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die chromatographischen Verfahren an Hand von Papier- oder Dünnschichtchromatographie zu demonstrieren. Das vorgestellte System der Firma MACHEREY-NAGEL + CO wurde gewählt, da es sich durch bestechende Einfachheit und Überschaubarkeit für den Schüler auszeichnet:

1. Einheitliches Laufmittel und nicht Fließmittelgemisch
2. Farbstoffe als Probesubstanzen
3. Geringer Zeitaufwand

Auf Grund der genannten Punkte läßt sich eine einfache Auswertung

des Chromatogramms und eine erste Deutung der Wechselwirkungsphänomene bei der Chromatographie durchführen.

SCHWARZMAIER schlägt eine einfaches Verfahren zur Herstellung von Dünnschichtplatten vor. Objektträger (aus der Mikroskopie) werden durch Eintauchen in eine Suspension des Adsorptionsmittels in einem geeigneten Lösungsmittel (Herstellerangabe) beschichtet. Auf diese Weise lassen sich preiswert Dünnschichtplatten herstellen, wobei das Trägermaterial mehrfach verwendet werden kann (SCHWARZMAIER, U., 1977).

Soll auch die Gaschromatographie behandelt werden, so kann eine einfache Apparatur, wie sie MOLZER und HAUER beschreiben, verwendet werden. Die Autoren schlagen als Trennsäule ein mit Waschpulver gefülltes Glasrohr vor und betreiben das Gerät mit Erdgas. Als Proben werden Butan und Pentan vorgeschlagen (MOLZER, H. et al, 1978).

5.5. Schmelzpunktbestimmung

5.5.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß die Schmelztemperatur für jeden Stoff eine charakteristische Größe ist. Die Kenntnis des Schmelzpunktes hilft bei der Identifizierung und bei der Reinheitskontrolle von Substanzen, da in Gegenwart von anderen Stoffen der Schmelzpunkt niedriger als erwartet liegt.

5.5.2. Geräte und Chemikalien

Weithalsrundkolben ohne Schliff 50 ml oder weites Reagenzglas
Thermometer 0 + 250^{o}C

Schmelzpunktröhrchen
Paraffin dünnflüssig
Bunsenbrenner
Naphtalin
Acetylsalicylsäure roh und rein

5.5.3. Ausführung

Die Apparatur wird nach der folgenden Skizze zusammengebaut und mit Paraffin gefüllt (siehe auch FLÖRKE, W. et al, 1969.176).

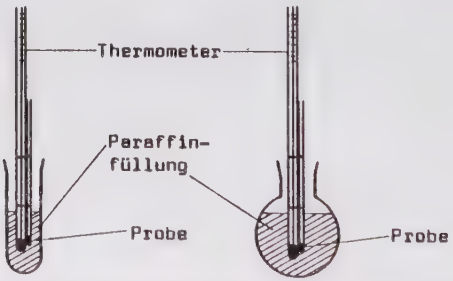


Abb. 5.5.1. Einfache Apparaturen zur Schmelzpunktbestimmung

Die feingepulverten Substanzen werden 5 mm hoch in die Kapillaren eingefüllt und zur Messung bereitgehalten. Man befestigt die Röhrchen mit Gummiringen am Thermometer, setzt dieses in das Paraffinbad ein und erhitzt zur Messung vorsichtig mit der Brennerflamme. FLÖRKE und FLOHR empfehlen, den Versuch von zwei Schülern in der Weise durchführen zu lassen, daß ein Schüler die Substanz beobachtet und ein zweiter die Temperaturen in ganzen Graden laut abliest (a.a.O.). Es sollte ein reiner Stoff und ein weiterer in einer rohen und einer reinen Form untersucht werden.

(Versuchsdauer: 1 h)

5.5.4. Auswertung

Als Schmelzpunkt wird diejenige Temperatur abgelesen, bei der die Substanzen eben klar geschmolzen sind. Verunreinigte Substanzen ergeben je nach Grad der Verunreinigung unterschiedliche Schmelzpunkte, wobei die Schmelztemperatur der Reinsubstanz höher liegt als die des rohen Stoffes. Bei experimentell wenig erfahrenen Schülern ist es zweckmäßig, als Schmelzpunkt diejenige Temperatur ablesen zu lassen, bei der die Substanz zu schmelzen beginnt, da erfahrungsgemäß zu schnell aufgeheizt wird.

5.6. Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung

5.6.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß die Zugabe löslicher Stoffe zu Lösungsmitteln Änderungen der Siede- und Gefrierpunkte verursacht. Die Siedetemperatur steigt und der Gefrierpunkt wird erniedrigt. Die Änderungen dieser Temperaturen sind von der Art und der Konzentration der zugegebenen Stoffe abhängig. Bei Kenntnis gewisser Parameter ist mit Hilfe dieses Effektes eine Bestimmung der molaren Massen von Stoffen möglich.

5.6.2. Geräte und Chemikalien

Bechergläser 250 ml
Reagenzgläser
Thermometer - 20 + 110°C, Einteilung 0.5 besser 0.1°C
Dreibein

Asbestdrahtnetz
Bunsenbrenner
Siedestab
Natriumchlorid
Eis

5.6.3. Ausführung

a) In einem Becherglas mit Siedestab werden etwa 100 ml Wasser zum gleichmäßigen Sieden erhitzt. Nachdem mit einem Thermometer die Siedetemperatur bestimmt wurde, werden etwa 10 g Kochsalz zugegeben und die Siedetemperatur erneut bestimmt. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt.

(Versuchsdauer: 30 min)

b) Aus 90 g zerstoßenem Eis und 10 g Kochsalz wird eine innige Mischung hergestellt. Etwa 5 g dieser Mischung werden in ein Reagenzglas abgefüllt, in der Handwärme geschmolzen, mit einem Thermometer versehen und in die Eis-Kochsalz-Mischung eingetaucht. Die Temperatur der Lösung wird bestimmt. Außerdem soll die Temperatur einer innigen Mischung von Eis und Wasser gemessen werden.

(Versuchsdauer: 15 min)

5.6.4. Auswertung

Die gemessenen Temperaturen werden mit den bekannten Werten für reines Wasser (Lösungsmittel) verglichen. Die Versuche zeigen deutlich die Effekte, die sich ergeben, wenn Stoffe in Wasser gelöst werden. Sollte es sich auf Grund der Voraussetzungen der Schüler als unzweckmäßig erweisen, einen Elektrolyten zu verwenden,

so können die Versuche jeweils mit Harnstoff in doppelter Menge ausgeführt werden, um eine Temperaturänderung in gleicher Größenordnung zu bewirken.

5.7. Potentiometrische Titration

5.7.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß es mit Hilfe von bestimmten elektrochemischen Reaktionen möglich ist, pH-Werte wässriger Lösungen zu bestimmen. Es gibt elektrochemische Elemente, die in Abhängigkeit von der $H^{\oplus}$-Ionenkonzentration einer Lösung verschiedene Spannungen liefern und auf diese Weise zur Endpunktsanzeige von Säure-Base-Titrationen verwendet werden können.

5.7.2. Geräte und Chemikalien

Antimonelektrode
Elektrode aus Platin (z.B. aus einem Wasserzersetzungsapparat), Silber (Draht), Kupfer (Draht oder Stab)

Meßgerät mit Meßbereich 0.5 V =
Becherglas 100 ml
Bürette 50 ml
Pipette 10 ml
Glasstab
Natronlauge c(NaOH) = 0.1 mol/l
Salzsäure c(HCl) = 0.1 mol/l

5.7.3. Ausführung

a) Herstellung der Antimonelektrode (GOURD, A.R., 1974)

Das Ende eines Glasrohres von 10 cm Länge wird zu einer Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. In diese Spitze wird eine kleine Menge Antimon eingeschmolzen. Auf der erkalteten Oberfläche wird mit Lötzinn ein Kupferdraht angelötet. Nun wird die Spitze des Glasrohres vorsichtig abgeschnitten, so daß eine kleine Fläche des metallischen Antimons frei liegt, und mit einer Feile geglättet. Als Gegenelektrode dient ein Kupfer-, Silber- oder Platindraht, der einige Male um das Glasrohr der Elektrode gewickelt wird, oder eine entsprechende Elektrode, die mit in die zu untersuchende Lösung eintaucht. Zwischen die beiden Elektroden wird ein Voltmeter mit dem Meßbereich 0.5 V Gleichspannung geschaltet.

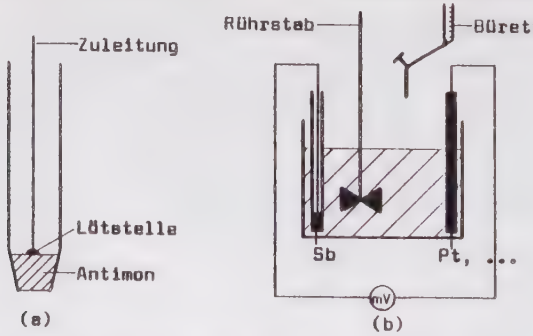


Abb. 5.7.1. Antimonelektrode (a), Meßanordnung (b)

b) Ausführung der Messung

Zur Demonstration des Verlaufes einer Titrationskurve werden 10 ml einer Salzsäure der Konzentration 0.1 mol/l mit Natronlauge derselben Konzentration in 1.0 ml-Schritten titriert, wobei nach

jeder Laugenzugabe gut durchgemischt werden soll. Die Spannung in mV wird am Meßgerät abgelesen und gegen die Mengen an zugegebener Natronlauge in ein Diagramm eingetragen.

(Versuchsdauer: 30 min)

5.7.4. Auswertung

In der durchgeführten Form läßt sich das Verfahren lediglich zur Endpunktsanzeige der Titration anwenden, da das Elektrodensystem nicht geeicht wurde. Die typische Form der Titrationskurve einer Säure mit einer Base wird jedoch schon hier deutlich. Das Elektrodensystem kann man mit verschiedenen Puffern eichen und auf diese Weise zu einem für die Schule hinreichend genauen pH-Meßsystem gelangen. Tatsächlich erzeugt die Elektrode nicht genau die Potentiale, die der folgenden Gleichung entsprechen und kann daher für exakte pH-Messungen nicht verwendet werden, da auch die Reversibilität nicht gewährleistet ist.

$$Sb_2O_3\ (s) + 6\ H^{\oplus} + 6\ e^{\ominus} \longrightarrow 2\ Sb\ (s) + 3\ H_2O \qquad E_0 = 0.145\ V$$

Der Äquivalenzpunkt der Titration liegt an der Stelle des größten Spannungssprunges.

5.8. Neutralisationswärme

5.8.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß bei der Neutralisation einer Säure mit einer Base ein erheblicher Wärmebetrag als Reaktionswärme frei wird, der bei starken Säuren und Basen unabhängig von der jeweils verwendeten Substanz ist.

5.8.2. Geräte und Chemikalien

Thermosflasche 300 ml, Becherglas mit Styropormantel oder einfaches Kunststoffgefäß (großer Joghurtbecher)

Thermometer 0 + 100°C, besser 0 + 50°C
Salzsäure c(HCl) = 1 mol/l
Schwefelsäure c(1/2 H_2SO_4) = 1 mol/l
Natronlauge c(NaOH) = 1 mol/l

5.8.3. Ausführung

Zu je 150 ml der Säuren werden 150 ml Natronlauge gleicher Temperatur gegeben und nach gutem Mischen der Temperaturanstieg nach der Laugenzugabe bestimmt. Durch Aufbewahrung der Lösungen und der Geräte im gleichen Raum (eine Nacht lang vor dem Versuch) wird eine ausreichende Temperaturgleichheit vor dem Experiment gewährleistet.

(Versuchsdauer: 30 min)

5.8.4. Auswertung

Der Temperaturanstieg in der Lösung ist ein Maß für die frei werdende Reaktionswärme dieser Neutralisationsreaktion. Die beiden verwendeten Säuren liefern den gleichen Temperaturanstieg der Lösung.

5.9. Leitfähigkeitstitration

5.9.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß die Änderung der Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung im Verlauf einer Reaktion als Maß für ihren Gehalt an gelöstem Stoff ausgewertet werden kann. Läßt man in einer wässrigen Lösung durch definierte Reagenszugabe gezielt eine chemische Reaktion, wie z.B. eine Fällung oder Neutralisation, ablaufen, bei der sich die Konzentrationen in der Lösung entscheidend ändern, so kann die Leitfähigkeit zur Indikation des Verlaufes und des Endes der Reaktion dienen.

5.9.2. Geräte und Chemikalien

Leitfähigkeitsgefäß für Schülerübungen (z.B. Firma R. Kind)
Stromversorgung
Amperemeter
Pipette 10 ml
Bürette 50 ml
Salzsäure c(HCl) = 0.5 mol/l
Natronlauge c(NaOH) = 0.5 mol/l

5.9.3. Durchführung

In der verwendeten einfachen Meßschaltung ist die Stromstärke Meßgröße für die Leitfähigkeit. Mit steigender Leitfähigkeit der jeweiligen Lösung steigt die Stromstärke im Stromkreis. Als Stromversorgung dient ein handelsübliches Wechselspannungsnetz-

gerät, das mit dem Milliamperemeter in die Schaltung eingebaut ist (Abbildung 5.9.1.).

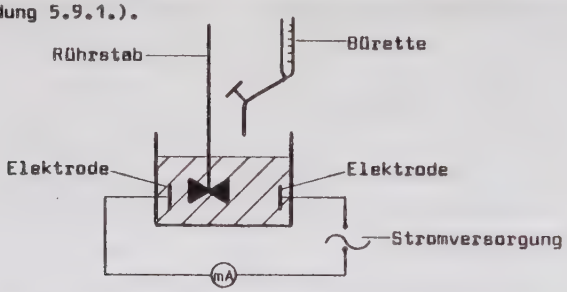


Abb. 5.9.1. Meßanordnung zur Leitfähigkeitstitration

10 ml Salzsäure der Konzentration 0.5 mol/l werden in die Meßzelle pipettiert und mit Wasser soweit verdünnt, daß die beiden Platindrähte, die als Elektroden dienen, gut mit Flüssigkeit bedeckt sind. Nun werden insgesamt 20 ml Natronlauge der Konzentration 0.5 mol/l in Schritten von je 1 ml zugegeben, wobei nach jeder Zugabe gerührt, die Stromstärke am Amperemeter abgelesen und der Wert notiert wird.

(Versuchsdauer: 30 min)

5.9.4. Auswertung

Der Endpunkt der Reaktion ist bei den gewählten Reaktionspartnern in erster Näherung durch den Punkt der niedrigsten Stromstärke bestimmt. Der Verbrauch an Natronlauge bis zu diesem Punkt ist ein Maß für die Salzsäure in der Lösung. Genauere Aussagen lassen sich durch die Auswertung einer Graphik machen, die wie in Versuch 4.10. erstellt werden kann. Steht kein Leitfähigkeitsgefäß oder eine Meßzelle zur Verfügung, so kann man aus zwei Kohlestäben, die durch einen doppelt durchbohrten Stopfen gesteckt werden, leicht ein Elektrodenpaar bauen. Damit sich die Elektrodenoberfläche bei der Erhöhung des Flüssigkeitsspiegels im Titrationsgefäß nicht ändert, überzieht man die Elektrodenstäbe mit Schlauchstücken (Abbildung 5.9.2.).

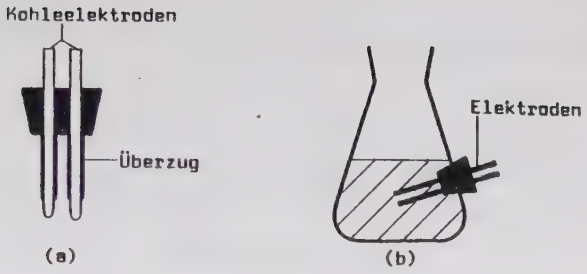


Abb. 5.9.2. Einfache Leitfähigkeitselektrode (a)
Einfache Leitfähigkeitsmeßzelle (b)

Mit diesen Systemen lassen sich verschiedene einfache Leitfähigkeitstitrationen, z.B. auch Bariumhydroxidlösung mit Schwefelsäure oder Kaliumhydroxidlösung mit Essigsäure, durchführen (Fa. R. KIND, o.J., FINKE, D. 1976). FINKE empfiehlt für Leitfähigkeitsversuche ein Gefäß, dessen Herstellung dem Laien nur schwer gelingt. Ein 100 ml-Erlenmeyerkolben wird durch Aufschmelzen mit einer Öffnung für einen doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch den zwei Kohleelektroden gesteckt sind (FINKE, D. et al, 1977). Ein Überzug für die Elektroden kann hier entfallen, da sie bei ausreichender Lösungsmenge vollständig bedeckt sind (Abbildung 5.9.2. (b)).

5.10. Zerfall der Acetylsalicylsäure

5.10.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß Acetylsalicylsäure unter bestimmten Bedingungen in Salicylsäure und Essigsäure zerfallen kann. Die Reaktion verläuft nicht augenblicklich. Die Geschwindigkeit dieser Esterhydrolyse ist eine Funktion der Temperatur.

5.10.2. Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser
Wasserbäder 50 - 60°C und 100°C (Bechergläser 500 ml)
Acetylsalicylsäure
Eisen-(III)-chlorid, 2 %ige wässrige Lösung

5.10.3. Ausführung

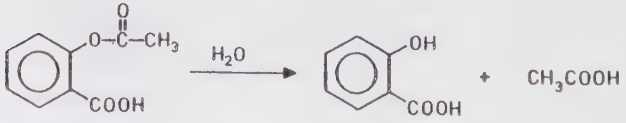
Ein kleiner Löffel Acetylsalicylsäure wird in wenig Aceton oder Alkohol gelöst und mit Wasser auf etwa 50 ml aufgefüllt. Die entstandene Lösung verteilt man auf vier Reagenzgläser, die wie folgt behandelt werden:

a) 3 Tropfen Eisen-(III)-chloridlösung zufügen und bei Raumtemperatur stehen lassen
b) bei Raumtemperatur stehen lassen
c) 15 min in ein Wasserbad von 50 - 60°C stellen
d) 15 min in ein Wasserbad von 100°C stellen

Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die Gläser b), c) und d) ebenfalls mit drei Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, mit einem Stopfen verschlossen und gut geschüttelt.

(Versuchsdauer: 30 min)

Der Versuch kann auch in der Weise durchgeführt werden, daß die Zugabe der Eisenverbindung zu Beginn erfolgt und in den Wasserbädern die Veränderungen verfolgt werden.



5.10.4. Auswertung

Im vorliegenden Versuch wird Eisen-(III)-chloridlösung und seine Reaktion mit Salicylsäure zu einem violetten Komplex als Indikator für den Verlauf der Hydrolyse der Acetylsalicylsäure zu Salicylsäure und Essigsäure verwendet. Die Intensität der Färbung zeigt, da sie konzentrationsabhängig ist, den Verlauf der Verseifungsreaktion an. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Proben a) und b) zeigen erst nach längerer Zeit, z.B. Stehen über Nacht, eine Farbreaktion mit Eisen-(III)-chlorid.

5.11. Darstellung von Salicylsäuremethylester

5.11.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß aus Salicylsäure und Methanol in Anwesenheit einer Mineralsäure eine neue Verbindung, der Salicylsäuremethylester entsteht.

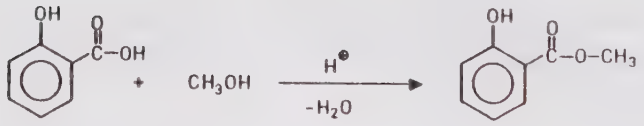
5.11.2. Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser
Wasserbad etwa 60 °C
Salicylsäure
Methanol
Schwefelsäure (konz.)
Salicylsäuremethylester

5.11.3. Ausführung

In zwei Reagenzgläsern werden je eine Spatelspitze Salicylsäure mit etwa 5 ml Methanol versetzt. Zusätzlich wird zu einem Ansatz ein Tropfen Schwefelsäure zugefügt. Die Gläser werden dann für etwa eine halbe Stunde im Wasserbad unter dem Abzug erhitzt. Von Zeit zu Zeit sollte verdampftes Methanol ersetzt werden (JUST, M. et al, 1977.287).

(Versuchsdauer: 45 Min)



5.11.4. Auswertung

Salicylsäuremethylester hat einen charakteristischen Geruch und kann in dem schwefelsauren Ansatz leicht identifiziert werden (Vergleich mit käuflicher Probe). Dampft man das Methanol ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, so erhält man einen Brei aus Salicylsäure und dem flüssigen Ester am Boden des Reagenzglases.

5.12. Destillation

5.12.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß die Destillation ein Verfahren zur Trennung von Gemischen zweier Flüssigkeiten und zur Reinigung einer Flüssigkeit von anderen Verunreinigungen ist. Grundsätzlich besteht die Arbeitsweise darin, einen flüssigen Stoff in den gasförmigen Zustand zu versetzen und wieder zu kondensieren. Die Trennung zweier Flüssigkeiten mit einfachen Verfahren gelingt nur dann gut, wenn die Siedepunkte der Komponenten einen genügend großen Abstand voneinander haben (mindestens 80°C).

5.12.2. Geräte und Chemikalien

Destillationsapparatur
Wärmequelle
wasserlöslicher Farbstoff, z.B. Kongorot
Aceton
Propanol
Glycerin

5.12.3. Ausführung

Zur Ausführung der Versuche kann jede zur Verfügung stehende Destillationsapparatur verwendet werden. Für die Demonstration der Reinigung einer Flüssigkeit wird Wasser mit etwas Kongorot, Methylenblau, Tinte oder einem anderen Farbstoff angefärbt und destilliert.

(Versuchsdauer: 30 min)

Soll die Trennung zweier Flüssigkeiten gezeigt werden, destilliert man vorsichtig ein Gemisch aus Wasser und Aceton oder besser aus Propanol und Glycerin. Das letztere ist besonders geeignet, da die Siedepunkte der beiden Komponenten weit auseinanderliegen.

(Versuchsdauer: 30 min)

5.12.4. Auswertung

Die Wirkung des ersten Verfahrens ist angesichts des farblosen Destillats sofort ersichtlich. Im zweiten Versuch kann der abgetrennte Bestandteil auf Grund seines Geruchs identifiziert werden und zeigt damit deutlich den Effekt.

5.13. Viskosität

5.13.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß die Auslaufgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus engen Kapillaren als Maß für die Zähigkeit dieser Flüssigkeiten angesehen werden kann. Die Kenntnis der Zähigkeit spielt bei vielen Transportvorgängen eine wichtige Rolle, bekanntestes Beispiel ist die Schmierung des Motors mit Motoröl. Die Zähigkeit von Flüssigkeiten ist außerdem temperaturabhängig.

5.13.2. Geräte und Chemikalien

5 ml Pipette mit fein ausgezogener Spitze
Glasrohr 3 - 5 cm Ø
Bechergläser
Peleusball

Uhr mit Sekundenanzeige oder Stoppuhr
Wasser
Aceton
Äthanol
Methanol

5.13.3. Ausführung

Die Spitze einer 5 ml Pipette wird in einer heißen Brennerflamme möglichst lang und fein ausgezogen und unterhalb des weiten Teiles mit einer zweiten Markierung versehen. Für Messungen bei verschiedenen Temperaturen wird die Pipette mit einem Glasmantel umgeben und mit Stopfen abgedichtet.

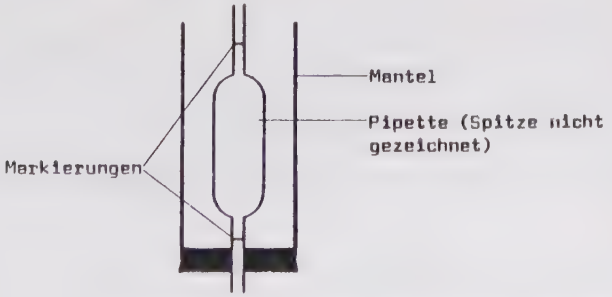


Abb. 5.13.1. Einfaches Gerät zum Vergleich von Zähigkeiten

HÄUSLER empfiehlt für einfache Zähigkeitsvergleiche die Auslaufzeiten von jeweils 20 ml Flüssigkeit aus einer Bürette zu messen (HÄUSLER, K., 1971.Bd.2.49). Hier gestaltet sich jedoch der Umbau mit einem Temperiermantel schwieriger. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit dem Peleusball über die obere Marke gesaugt und die Zeit bestimmt, die der Flüssigkeitsspiegel benötigt, um von der oberen auf die untere Marke abzusinken. Temperiert man die Flüssigkeiten in einem Wasserbad und füllt auch den Temperiermantel, so lassen sich recht gut Temperaturabhängigkeiten feststellen.

(Versuchsdauer: 1 h)

5.13.4. Auswertung

Die Laufzeiten der verschiedenen Flüssigkeiten werden ebenso wie die einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Die Auslaufzeiten sind ein Maß für die Zähigkeit der jeweiligen Flüssigkeit. Mit zunehmender Zähigkeit steigt die Laufzeit durch den "Zähigkeitsmesser".

5.14. Oberflächenspannung

5.14.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß es innerhalb von Flüssigkeiten Kräfte gibt, die von der Oberfläche in das Innere hineinwirken und einen Zusammenhalt der Flüssigkeiten zur Folge haben, den man Oberflächenspannung nennt. Es gibt Stoffe, die die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten entscheidend verändern können.

5.14.2. Geräte und Chemikalien

Ring aus einem feinen Blechstreifen mit etwa 6 - 7 cm Ø, mit einem Haltebügel aus Draht versehen und einem Gesamtgewicht von etwa 1 g

Dynamometer (Federwaage) 5 g
Kristallisierschale 9 cm Ø
Wasser
Äthanol
Octan
Spülmittel

5.14.3. Ausführung

Zunächst wird die Kraft festgestellt, die notwendig ist, den Ring aus der jeweiligen Flüssigkeit zu heben. Dazu wird der saubere Ring in die Flüssigkeit, die sich in einer weiten, offenen Schale befindet, eingetaucht und mit dem Dynamometer möglichst senkrecht nach oben herausgezogen. Die Kraft, die in dem Moment abgelesen werden kann, wenn der Ring sich von der Oberfläche löst, ist ein Maß für die Oberflächenspannung.

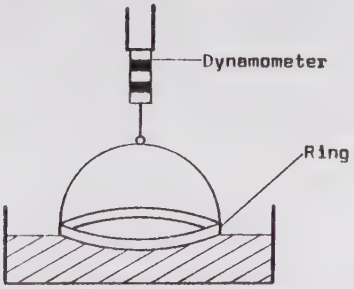


Abb. 5.14.1. Messung der Oberflächenspannung mit der Federwaage

Die plötzliche Veränderung der Oberflächenspannung durch gewisse Stoffe läßt sich im folgenden Versuch deutlich und eindrucksvoll zeigen. Der unbenetzte, trockene Ring wird vorsichtig auf die Oberfläche von Wasser aufgelegt, er schwimmt. Fügt man nun eine geringe Menge eines Spülmittels hinzu, so sinkt der Ring augenblicklich unter. Anschließend wird auch hier noch einmal die Oberflächenspannung bestimmt.

(Versuchsdauer: 20 min)

5.14.4. Auswertung

Die gemessenen Kräfte werden verglichen und als Maß für die Oberflächenspannung gedeutet. Der Einfluß des Spülmittels auf die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit wird interpretiert. Zwar kann man auch mit einer modifizierten Pipette wie in Versuch 5.13. qualitative Vergleiche von Oberflächenspannungen anstellen, die Anschaulichkeit ist jedoch bei einer solchen Bestimmung weitaus geringer, als bei dem vorgestellten Verfahren.

5.15. Siedepunktskurve

5.15.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß der Siedepunkt einer Flüssigkeit eine druckabhängige Größe ist. Die Siedetemperatur steigt mit zunehmendem Druck.

5.15.2. Geräte und Chemikalien

Destillationsapparatur für Destillationen unter vermindertem Druck mit Manometer

T-Stück aus Glas oder Kunststoff
Einweghahn
Wasserbad
Wasserstrahlpumpe
Siedesteinchen

5.15.3. Ausführung

Den vollständigen Aufbau der zur Messung verwendeten Apparatur zeigt Abbildung 5.15.1..

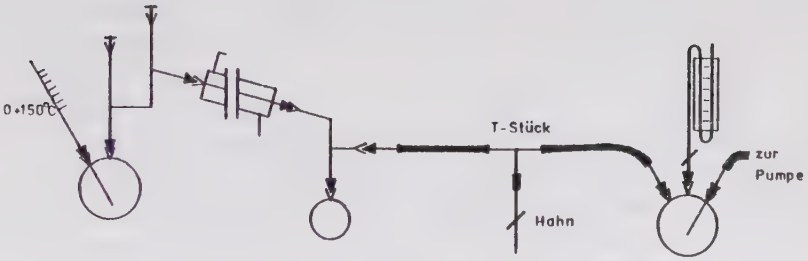


Abb. 5.15.1. Messung von Siedetemperaturen in Abhängigkeit vom Druck

Der für die Durchführung der Messungen wesentliche Bestandteil der Apparatur ist das Ballastventil, mit dessen Hilfe der Druck in der Apparatur und damit über der Flüssigkeit reguliert werden kann. CUNY empfiehlt hier die Verwendung eines Tropftrichters, der mit einer dichten Glaswollefüllung versehen ist (CUNY, K.H., 1969.Versuch Nr. 6). Es hat sich außerdem als zweckmäßig und vor allem zeitsparend erwiesen, die Siedetemperatur direkt in der Flüssigkeit zu messen. Dies setzt jedoch voraus, daß die Flüssigkeit nur vorsichtig erwärmt wird, damit keine Überhitzung auftritt.

Nachdem der Siedekolben mit Wasser etwa halb gefüllt wurde (Siedesteine gewährleisten gleichmäßiges Sieden), wird die Apparatur bei geschlossenem Gasballastventil im Wasserstrahlvakuum evakuiert, bis sich ein gleichbleibender Druck einstellt. Durch langsames Erwärmen des Siedekolbens mit Hilfe des Wasserbades wird

die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und Druck und Temperatur abgelesen. Die Zugabe von Gasballast über den Einweghahn ermöglicht nun eine Druckregulierung in Schritten von 25 - 40 mbar (20 - 30 Torr). Man heizt jeweils weiter auf und bestimmt die entsprechenden Druck- und Temperaturwerte.

(Versuchsdauer: 2 h)

5.15.4. Auswertung

Mit Hilfe dieser einfachen Meßanordnung läßt sich deutlich zeigen, daß die Siedetemperaturen mit steigendem Druck ansteigen. Steht kein Manometer zur Verfügung, so verzichtet man zweckmäßigerweise auf die Durchführung mehrerer Versuche und bestimmt nur die Siedetemperaturen bei vollem Wasserstrahlvakuum und bei Normaldruck. Mit einem sogenannten verkürzten Manometer, das meist einen Meßbereich von 0 - 260 mbar (0 - 200 mm Hg) besitzt, lassen sich die Druckabhängigkeiten gut zeigen. Die Aufnahme einer Siedepunktskurve von Wasser im Bereich von 20 - 60^{o}C liefert gute Ergebnisse.

5.16. Kolorimetrie

5.16.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß die Intensität der Färbung von Lösungen bestimmter Stoffe ein Maß für die Konzentration ist. Für einfache analytische Bestimmungen, z.B. in der Schule, ersetzt der Vergleich von Farbintensitäten mit dem bloßen Auge das empfindliche elektronische Meßinstrument.

5.16.2. Geräte und Chemikalien

Bechergläser 50 ml
Meßpipette 10 ml
Vollpipette 20 ml
Vollpipette 2 ml
Reagensgläser 160 x 25 mit Gestell
Natriumsalicylat
Eisen-(III)-chlorid
Schwefelsäure (konz.)

5.16.3. Ausführung

Bei der vorgestellten Methode werden gefärbte Lösungen bekannter und unbekannter Konzentration miteinander verglichen, wobei die Reihe von Lösungen mit bekannter Konzentration allgemein als Farborgel bezeichnet wird. Eine solche Farborgel auf Salicylsäurebasis kann leicht hergestellt werden (PINKNEY, J.N., 1976). Je 0 - 6 ml einer Lösung von 4 g Natriumsalicylat/l Wasser werden mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt und mit 20 ml verdünnter Schwefelsäure (15 ml konz. H_2SO_4/l) versetzt. Schließlich werden zu jeder Lösung 2 ml einer Eisen-(III)-chloridlösung der Konzentration 0.2 mol/l gegeben und die Ansätze gut geschüttelt. Die entstehende violette Färbung ist nach der Konzentration abgestuft. Eine oder mehrere Probelösungen, die innerhalb des Konzentrationsbereiches der Farborgel liegen, werden auf die gleiche Weise vorbehandelt und mit den bekannten Lösungen verglichen.

(Versuchsdauer: 1 h)

5.16.4. Auswertung

Durch den Farbvergleich kann nun festgestellt werden, welcher Konzentration die Probelösungen zuzuordnen sind. Soll der Gehalt an Acetylsalicylsäure in einem Medikament bestimmt werden, so kann dies mit der gleichen Farbgel geschehen. Vor Zugabe der Eisenchloridlösung werden lediglich alle Proben 15 min in einem Wasserbad mit siedendem Wasser erhitzt, um die Acetylsalicylsäure zu hydrolysieren und als Salicylsäure zu bestimmen. PINKNEY empfiehlt in diesem Fall die Farbgel mit einer Lösung von 4.4 g Natriumsalicylat/l herzustellen, da dann jeweils 1 ml dieser Lösung genau 5 mg Acetylsalicylsäure entsprechen (PINKNEY, J.N., 1976). Steht ein Kolorimeter mit einem Filter um 520 nm (grün) zur Verfügung, lassen sich nach dem vorgestellten Verfahren genaue Bestimmungen durchführen.

5.17. Darstellung eines Azofarbstoffes

5.17.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß durch Reaktion von Diazoniumsalzen mit aromatischen Aminen oder Phenolen intensiv gefärbte Farbstoffe entstehen können. Diazoniumsalze wiederum entstehen aus aromatischen Aminen durch Reaktion mit salpetriger Säure.

5.17.2. Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser oder kleine Bechergläser
Sulfanilsäure-Natriumsalz

Natriumnitrit
Salzsäure 10 %ig
Dimethylanilin
Natronlauge 10 %ig
Eis

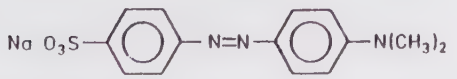
5.17.3. Ausführung

Als Demonstrationsversuch eignet sich hier besonders die Daretellung von Methylorange (JUST, M. et al 1977.400). 0.6 g Sulfanilsäure-Natriumsalz und 0.2 g Natriumnitrit werden in 3 ml Wasser gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit 1 ml 10 %iger Salzsäure versetzt, nach etwa 5 min werden 0.3 g Dimethylanilin, ebenfalls in Salzsäure gelöst, zugegeben, worauf der Farbstoff als Niederschlag ausfällt.

Verwendet man anstelle von Dimethylanilin eine dem Umsatz entsprechende Menge β-Naphtol oder Salicylsäure, gelöst in Natronlauge, so kann die Farbstoffdarstellung unter Umständen auch von Schülern ausgeführt werden.

Bei der Reaktion entstehen mit den angegebenen Reaktionspartnern orange bis rötlich gefärbte Azoverbindungen, deren Farbe abhängig vom pH-Wert der jeweiligen Lösung ist.

(Versuchsdauer: 15 min)



Methylorange-Natriumsalz

5.18. Darstellung eines Kunstharzes

5.18.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß aus Phenolen, so z.B. Salicylsäure, mit Hilfe von Formaldehyd Kunstharze hergestellt werden können. Die Reaktion läuft nur im Beisein von Säuren oder Basen ab.

5.18.2. Geräte und Chemikalien

Reagenzgläser
Glasstab
Wasserbad 90 - 100°C
Salicylsäure
Formaldehyd 30 - 35 %ig
Salzsäure (konz.)
Phenol

5.18.3. Ausführung

In einem Reagenzglas wird eine 1 bis 2 cm hohe Füllung von Salicylsäure mit 30 - 35 %iger Formaldehydlösung gut bedeckt, durch vorsichtiges Erwärmen zum Sieden gebracht und unter Umschwenken gelöst. Man fügt 1 - 2 ml konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt weiter (evtl. Wasserbad) bis sich die Lösung langsam trübt und sich über dem Boden eine zweite Phase abscheidet, die schnell zähflüssig wird. Dieses klebrige Produkt kann mit einem Glasstab entnommen werden und erhärtet an der Luft in der Kälte zu einer weißen, festen Masse.

(Wasserbadwasser: 70 °C)

5.18.4. Auswertung

Durch saure Kondensation von Salicylsäure mit Formaldehyd entsteht ein Kunstharz. Im Vergleich zu der beschriebenen Reaktion läuft die Kondensation von Phenol mit Formaldehyd wesentlich heftiger und unter starker Wärmeentwicklung ab. Mit einer kleinen Menge Phenol (Spatelspitze!), das in einigen Millilitern 30 - 35 %-iger Formaldehydlösung unter Erwärmen gelöst wird, läßt sich die Kondensation relativ gefahrlos zeigen. Man fügt einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und erwärmt gelinde, sofern die Reaktion nicht von selbst einsetzt. Das Reaktionsgemisch trübt sich fast augenblicklich und ein Harz fällt als Klumpen an oder flockt aus. Der Versuch gelingt auch mit einem Gemisch von Salicylsäure und Phenol (etwa 4 : 1). In allen Fällen soll unter dem Abzug oder am gut belüfteten Arbeitsplatz gearbeitet werden.

5.19. Hemmung von Gärungsprozessen

5.19.1. Ziele

Der Schüler soll erkennen, daß die alkoholische Gärung in Anwesenheit von Natriumsalicylat gehemmt wird. Salicylsäure wirkt als Konservierungsmittel z.B. auf Früchte und Fruchtsäfte.

5.19.2. Geräte und Chemikalien

2 Erlenmeyerkolben 250 ml
2 Gärröhrchen
2 gut sitzende Gummistopfen mit einer Bohrung

Glucose
Trockenhefe oder Bäckerhefe
Natriumsalicylat
Barytwasser, gesättigte Lösung

5.19.3. Ausführung

300 ml einer 10 %igen, wäserigen Glucoselösung werden mit etwa 0.5 g Trockenhefe versetzt und gut geschüttelt. Die Lösung wird auf zwei Kolben verteilt, wobei in einen Ansatz eine Spatelspitze Natriumsalicylat gefügt wird, das gut in der Suspension gelöst werden soll. Beide Kolben werden mit Gärröhrchen dicht verschlossen, in die frisch filtriertes Barytwasser gefüllt ist, und an einem warmen Ort sich selbst überlassen.

(Versuchsdauer: 30 min)

5.19.4. Auswertung

Nach wenigen Tagen ist das Barytwasser im Gärröhrchen des unbehandelten Ansatzes durch dem Umsatz mit Kohlendioxid stark getrübt, während in dem anderen Röhrchen keine Reaktion stattgefunden hat. Die alkoholische Gärung wird in Anwesenheit bestimmter Mengen Natriumsalicylat vollständig gehemmt.

6. ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Ziel dieser Arbeit war die Erstellung eines physikalisch-chemischen Praktikums auf der Basis einer neuen didaktischen Konzeption, die als objekt-bezogener Praktikumsansatz zu bezeichnen ist. Es wurde ein Praktikumskonzept ausgearbeitet, das es möglich macht, Studenten des Faches Chemie und auch Praktikanten aus dem Bereich der beruflichen Bildung, z.B. Chemie- und Physiklaboranten, einen Einblick in wesentliche Sachverhalte und wichtige Untersuchungsmethoden der physikalischen Chemie zu vermitteln. Als Untersuchungsobjekt wurde Salicylsäure ausgewählt, ein Stoff, der die Forderungen nach Umwelt- und Gesellschaftsbezug, nach vielseitiger Einsetzbarkeit, nach Transfermöglichkeiten und nach Kostenaspekten, die an ein solches Objekt gestellt wurden, in nahezu idealer Weise erfüllte. Die Verbindung einer fachlichen mit einer fachdidaktischen Praktikumsveranstaltung sollte außerdem den besonderen Ansprüchen einer lehramtsbezogenen Einsetzbarkeit genügen.

Die Praktikumskonzeption wurde in einem lehramtsbezogenen Studiengang bereits über mehrere Semester in der Ausbildungsrealität erprobt. Die Auswertung der von den Studenten angefertigten Praktikumsunterlagen und der Erfahrungsaustausch mit den Praktikanten lieferte die folgenden Ergebnisse.

- Die Aufgaben wurden von dem überwiegenden Teil der Studenten mit gutem Erfolg bearbeitet, wobei auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Praktikumsmaßstab bestätigt wurde.

- An Hand von Arbeitsgruppen, die die Praktikumsaufgaben in einer anderen als der angestrebten didaktisch sinnvollen Versuchsreihenfolge bearbeiteten, konnte gezeigt werden, daß die vorgeschlagene besondere Reihenfolge wesentlich

für das Verständnis sowohl der einzelnen Versuche, als auch für die Durchschaubarkeit des gesamten Praktikums ist.

- Es konnte festgestellt werden, daß besonders diejenigen Abschnitte, die die Theorie zu den Versuchen enthalten, von den Studenten als sehr anspruchsvoll eingestuft wurden. Es wurde jedoch auch die Notwendigkeit der Bearbeitung dieser Abschnitte eingesehen, da sonst eine sinnvolle Lösung der Praktikumsaufgaben nicht möglich war.

- Persönlicher Erfahrungsaustausch der Mitarbeiter am Praktikum mit den Studenten führte zu dem Ergebnis, daß der objekt-bezogene Praktikumsansatz wesentlich zur Durchschaubarkeit und Anschaulichkeit einer praktischen Ausbildung im Bereich der Chemie beiträgt.

- Als vernünftig hát sich die Lösung der Aufgaben mit Arbeitsgruppen zu je zwei Studenten erwiesen. Ein einzelner Praktikant ist nicht in der Lage, eine Aufgabe in der jeweils vorgesehenen Zeit von drei Stunden zu lösen, während die Erhöhung der Gruppenstärke in den meisten Fällen zu einer Unterbeschäftigung führen würde.

Es zeigte sich, daß vor allem eine intensive Vorbereitung der Praktikanten selbst, wie auch der betreuenden Kräfte, ein gutes Gelingen der praktischen Ausbildung gewährleisten. Lediglich ein kleiner Teil der Lernenden war nicht in der Lage, die Versuche mit Erfolg abzuschließen. Hierfür können verschiedene Gründe angegeben werden. Entweder fehlen die in Kapitel 3.3. geforderten Voraussetzungen, die zur sinnvollen Bewältigung der Ausbildungsveranstaltung gegeben sein müssen, oder der im Verlauf des Praktikums anfallende Arbeitsaufwand wird unterschätzt und führt im Zusammenhang mit der gesamten Studienplanung für ein Semester zu einer Arbeitsbelastung, der der Student nicht gewachsen ist.

Die Thematiken, die in der Arbeit im Schulversuchspraktikum dargelegt sind, wurden bisher den Lehramtsstudenten im Rahmen von Seminarveranstaltungen vorgestellt. Das außerordentliche Interesse, das diesen Ausführungen von Seiten der Lernenden entgegengebracht wurde, hat die Lehrenden bewogen, die Veranstaltung in Form eines eigenständigen Praktikums auszuarbeiten und in den Veranstaltungskomplex des physikalisch-chemischen Praktikums einzubauen.

In der vorliegenden Arbeit wurden einige Aspekte noch nicht berücksichtigt, deren Ausarbeitung späteren Arbeiten überlassen bleiben muß. Für den Bereich der Versuche sollte die Isolierung des Untersuchungsobjektes aus Naturstoffen auf ihre Anwendbarkeit im Praktikumsrahmen erneut geprüft werden. Außerdem wird der Einsatz eines Kleincomputers erwogen, da z.B. in der chemischen Kinetik eindrucksvolle Simulationen mit relativ geringem rechentechnischen Aufwand möglich sind (BECK, U. et al, 1977). Es müßte weiterhin geprüft werden, inwieweit ein freier Praktikumsteil, also eine offene Curriculumsphase, in eine solche Veranstaltung der physikalischen Chemie eingebaut werden könnte. Die Planung eines solchen Teiles wäre im Rahmen des vorgelegten Konzeptes gerade deswegen wünschenswert, da besonders ein freier Abschnitt die Fähigkeiten zu selbstständiger Arbeit fördern kann, und nur hier Wünsche und Vorschläge der Teilnehmer berücksichtigt werden (JÄCKEL, M. et al, 1978).

Eine ständige Überprüfung des didaktischen Ansatzes und der einzelnen Praktikumsaufgaben auf ihre Anwendbarkeit in der Ausbildung im Verlauf des Studienganges sollte eingeplant werden. Darüberhinaus soll die Einarbeitung aktueller Erkenntnisse der fachlich-chemischen und der fachdidaktisch-chemischen Forschung die Dynamik und die Anpassungsfähigkeit der ausgearbeiteten Konzeption gewährleisten.

LITERATURVERZEICHNIS

AUTERHOFF, H. Lehrbuch der phermazeutischen Chemie. Stuttgart 1971

AUTORENKOLLEKTIV. Organikum. Berlin 1972

BECK, U., BÜTTNER, D. und KUNTZSCH, W. Chimica didakt. 3, 233 (1977)

BELL, J.A. (Hg.). Chemical Principles in Practice. Reading. 1967

BEYER, H. Lehrbuch der organischen Chemie. Stuttgart 1978

BRAUN, M. Chem. Exp. Didakt. 2, 123 (1976)

BRDIČKA, R. Grundlagen der physikalischen Chemie. Berlin 1977

BROWN, D.B. und FRIEDMAN, L.B. J. Chem. Educ. 50, 214 (1973)

BÜCHI, J. Grundlagen der Arzneimittelforschung und der synthetischen Arzneimittel. Basel/Stuttgart 1963

BUSS, B. Der Chemieunterricht 9, 23 (1978)

CUNY, K.-H. Experimentierkartei zum Normalschliff-Halb-Mikro-Bausatz MC 68. Schott-Geräte GmbH. Hofheim/Ts. o.J. Vorwort 1969

DANE, E. und WILLE, F. Kleines chemisches Praktikum. Weinheim 1974

D'ANS-LAX. Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Hg. LAX, E. 2 Bde. Berlin 1967

DUCHÁČEK, F. Biochem. Z. 18, 211 (1909)

EHRHART, G. und RUSCHIG, H. (Hgg.). Arzneimittel - Entwicklung, Wirkung, Darstellung. Bd. 1. Weinheim 1972

EUCKEN, A. und SUHRMANN, R. Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Leipzig 1952, Leipzig 1964, Leipzig 1968

FINKE, D. MNU 29, 30 (1976)

FINKE, D. und CHRISTOFZIK, H. Elektrochemie - eine Versuchsfolge für den Unterricht. Selbstverlag. Dortmund 1977

FLÖHL, R. Aspirin gegen Herzinfarkt. FAZ 30.1.1974 und 29.10.1975

FLÖRKE, W. und FLOHR, F. Methode und Praxis des chemischen Unterrichts. Heidelberg 1969

FÜRSTERLING, H.-D. und KUHN, H. Physikalische Chemie in Experimenten - Ein Praktikum. Weinheim 1971

GATTERMANN, L. und WIELAND, T. Die Praxis des organischen Chemikers. Berlin 1962

GEBHARDT, H. Grundriß der Pharmakologie, Toxikologie und Arznei-Verordnungslehre. München 1964

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER. Denkschrift zur Lehrerbildung für den Chemieunterricht auf der Sekundarstufe II. Weinheim 1976

GILDEMEISTER, E. und HOFFMANN, F. Die ätherischen Öle. Bd. 3d. Berlin 1966

GOURD, A.R. School Science Review 55, 768 (1974)

GRAEBE, C. und KRAFT, H. Chem. Ber. 39, 794 (1906)

GRAMM, A. Der Chemieunterricht 9, 47 (1978)

GRIMMER, G. Biochemie. Mannheim 1969

HÄUSLER, K. Natur und Technik - Chemie. Gesamtausgabe. München 1971

HEIDE, C. v.d. und JAKOB, F. Chem. Zentralblatt 81, 1189 (1910 I)

HÖCHST. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a.M. D.R.P. 386 733, Kl. 39c, Gr. 1 v. 7.1.1920

JÄCKEL, M. und KÜHNL, H. Der Chemieunterricht 9, 6 (1978)

JANDER, G. und BLASIUS, E. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart 1970

JANDER, G. und BLASIUS, E. Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum. Stuttgart 1971

JANDER, G., JAHR, K.-F. und KNOLL, H. Maßanalyse - Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren. Berlin 1973

JUST, M. und HRADETZKY, A. Chemische Schulexperimente. Bd. 4. Organische Chemie. Berlin 1977

KAEDING, W.W. und SHULGIN, A.T. J. Org. Chem. 27, 3551 (1962)

KEMPTER, G. (Hg.). Ein Autorenkollektiv. Chemie für Lehrer. Bd. 3. Physikalisch-chemisches Grundpraktikum. Berlin 1973

KERN, H. Praxis (Chemie) 27, 6 (1978)

KETTRUP, A. Chem. Exp. Didakt. 1, 3 (1975)

Firma R. KIND. Gerät zur Leitfähigkeitstitration nach Kober und Memminger. Gerätebeilage. Lichtenfels o.J.

KOLBE, H. Liebigs Ann. Chem. 113, 125 (1860)

KOLDITZ, L. (Hg.). Ein Autorenkollektiv. Anorganikum. Berlin 1973

KÜSTER, F.-W., THIEL, A. und FISCHBECK, K. Logarithmische Rechentafeln. Berlin 1969

LEDNICER, D. und MITSCHER, L.A. The Organic Chemistry of Drug Synthesis. New York 1977

LIEBENOW, K.-J. Ein Aspirin Projekt - Eigenschaften, Analyse, Synthese und Reinheitskontrollen eines Medikaments. Pädagogisches Zentrum. Berlin 1978

LIEBENOW, K.-J. und PASTILLE, R. Problemorientierter Einsatz der Infrarot-Spektroskopie (IR) im Unterricht der gymnasialen Oberstufe. Pädagogisches Zentrum. Berlin 1978

LIVINGSTON, R. Physico-Chemical Experiments. New York 1966

LUX, H. Anorganisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig 1959

Firma MACHEREY-NAGEL & CO. TLC-Mikro-Set - Dünnschichtchromatographie auf POLYGRAM® Mikro-Fertigfolien. Firmenschrift. Düren 1974

MAHR, C. und FLUCK, E. Anorganisches Grundpraktikum. Weinheim 1976

Firma E. MERCK. Die Untersuchung von Wasser. Darmstadt o.J.

MØLLER, K.O. Pharmakologie. Basel 1966

MOLZER, H. und HAUER, M. Praxis (Chemie) 27, 323 (1978)

MÜLLER, E. Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Berlin 1957

MÜLLER, G.-O. Lehrbuch der Angewandten Chemie. 3 Bde. Leipzig 1973

NÄSER, K.-H. Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. Leipzig 1971

NEUBERG, C. Biochem. Z. 27, 271 (1910)

PÄDAGOGISCHE HOCHSCHULE RUHR. Vorläufige Studienordnung für den Studiengang Chemie für das Lehramt für die Sekundarstufe I. Dortmund 1978

PINKNEY, J.N. School Science Review 57, 718 (1976)

RATH, J. Liebigs Ann. Chem. 358, 98 (1907)

RIEDEL, L. Physikalische Chemie - Eine Einführung für Ingenieure. Mannheim 1974

SCHMITT, R. J. prakt. Chem. 31, 397 (1885)

SCHWARZMAIER, U. MNU 30, 91 (1977)

SHOEMAKER, D.P. und GARLAND, C.W. Experiments in Physicyl Chemistry. New York 1967

SICH, K. Makromoleküle - Farbstoffe - Heilmittel. Hannover 1973

SKULIKIDIS, T. Elementares Praktikum der physikalischen Chemie. Stuttgart 1964

SMITH, A. und MENZIES, A.W. Ann. d. Phys. 33, 971 (1910)

STAHL, E. Dünnschichtchromatographie. Weinheim 1967

STEINEGGER, E. und HÄNSEL, R. Lehrbuch der Pharmakognosie. Berlin 1972

STRECKE, W. Einführung in die präparative organische Chemie. Leipzig 1967

SYKES, P. Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Weinheim 1967

TEUSCHER, E. Pharmakognosie. T. I. Berlin 1970

WAGENSCHEIN, M. Verstehen lehren. Weinheim 1977

WEAST, R.C. (Hg.). Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland 1973 - 1974

WEHMER. Chem. Ztg. 21, 73 (1897)

Firma WERTHEIM Normschliff Glasgeräte. Stalagmometer nach Traube. Bedienungsanweisung. Wertheim/M. o.J.

WIEDERHOLT, E. und ENGLER, R. Gas-Flüssig-Chromatographie im Chemieunterricht. Köln 1978

WILLIAMS, D.H. und FLEMING, I. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Stuttgart 1971

ZELTNER, J. und LANDAU, M. Chem. Zentralblatt 84, 1641 (1913 I)

ZOLLINGER, H. Chemie der Azofarbstoffe. Basel/Stuttgart 1958

VERWENDETE LITERATUR, TABELLEN- UND NACHSCHLAGEWERKE - NICHT ZITIERT -

ACKERMANN, G. und FREY, H.-P. Chemie i. d. Schule 17, 255 (1970)

AMARELL, G. G-I-T, Fachzeitschrift f. d. Laboratorium. Molekulargewichtsbestimmungen mit dem Beckmannthermometer. Sonderdruck 1961

ARIËNS, E.J. Drug Design. Vol. I. New York/London 1971

AUTORENKOLLEKTIV. Analytikum - Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen. Leipzig 1972

BEISTEL, D.W. J. Chem. Educ. 52, 151 (1975)

BERGMANN, H. und TRIEGLAFF, K. Physikalische Chemie - Wissensspeicher. Leipzig 1975

BERTHELOT und WERNER. Ann. de Chim. et de Phys. 6, 7, 146 (1886)

BEYER, H. Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig 1968

BITTEL, A. Flüssig-Flüssig-Extraktionen. in FOERST, W. (Hg.). Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Bd. 2/1, 77 ff. München und Berlin 1961

BUEHLER, C.A., GARDNER, T.S. und CLEMENS, M.L. J. org. Chem. 2, 167 (1937)

BUSS, B. Ansätze, Vorgehensweisen und Ergebnisse einer Curriculumsrevision in der Chemielehrerausbildung. in DAHNKE, H. (Hg.). Zur Didaktik der Physik und Chemie. Hannover 1976

BRDIČKA, R. Grundlegen der physikalischen Chemie. Berlin 1962

BROCKHAUS. ABC-Chemie in zwei Bänden. Leipzig 1971

D'ANS-LAX. Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Hg. LAX, E. 2 Bde. Berlin 1967

DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. verschiedene Ausgaben. Berlin ab 1918

ENGELMANN, K. Chemie i. d. Schule 25, 103 (1978)

EUCKEN, A. und SUHRMANN, R. Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Leipzig 1960

FIESER, L.F. und FIESER, M. Organische Chemie. Weinheim 1965

FISCHER, E. Chem. Ber. 31, 3266 (1898)

FOERST, W. (Hg.). Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Bd. 2/1. Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium. München und Berlin 1961

FROST, A.A. und PEARSON, R.G. Kinetik und Mechanismus chemischer Reaktionen. Weinheim 1964

GERHARDT, CH. Ann. de Chim. et de Phys. 3, 7, 215 (1843)

GLASSTONE, S., LAIDLER, K.J. und EYRING, H. Theory of Rate Processes. New York 1941

GOLDSCHMIDT, H. und SCHOLZ, V. Chem. Ber. 40, 624 (1907)

GOULD, E.S. Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Weinheim 1964

GROSSE, E. und WEISSMANTEL, C. Chemie selbst erlebt. Berlin 1962

HÄUSSLER, P. und LAUTENBACH, R. Ziele naturwissenschaftlichen Unterrichts - Zur Begründung inhaltlicher Entscheidungen. Weinheim 1976

HERRON, J.D. J. Chem. Educ. 52, 146 (1975)

HÖFLING, E. Naturw. i. Unterricht 18, 337 (1970)

HOLLEMANN, A.-F. und RICHTER, F. Lehrbuch der organischen Chemie. Berlin 1961

HOUBEN, J. Fortschritte der Heilstoffchemie. Bd. II. Berlin und Leipzig 1932

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER RUHR-UNIVERSITÄT-BOCHUM. Physikalisches Praktikum für Biologen, Geologen und Chemiker (LK). Bochum o.J.

JAECKEL, R. Destillation und Sublimation im Fein- und Hochvakuum. in MÜLLER, E. (Hg.). Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL). Bd. I/1, 901 ff. Stuttgart 1958

JAEGER, F.-M. Z. anorg. u. allg. Chem. 101, 1 (1917)

JANKE, A. Arbeitsmethoden der Mikrobiologie. Bd. I. Allgemeine mikrobiologische Methoden. Dresden/Leipzig 1946

KARRER, P. Lehrbuch der organischen Chemie. Stuttgart 1963

KEKULÉ, A. Liebigs Ann. Chem. 117, 145 (1861)

KLAGES, F. Lehrbuch der organischen Chemie. Berlin 1959

KOLBE, H. und LAUTEMANN, E. Liebigs Ann. Chem. 115, 157 (1860)

KOLBE, H. J. prakt. Chem. 10, 89 (1874)

KORTE, F. (Hg.). Methodicum Chimicum. Bd. 1, T. 1. Stuttgart 1973

KÜSTER, F.-W., THIEL, A. und FISCHBECK, K. Logarithmische Rechentafeln. Berlin 1969

LANGENBECK, W. Lehrbuch der organischen Chemie. Dresden/Leipzig 1958

LASKE, H. und TAEGER, E. Chemische Technologie. Bd. II. Organische Technologie. Leipzig 1964

LUDWIG, G. Allgemeine, anorganische und organische Chemie - Wissensspeicher. Leipzig 1973

MERKEL, E. Praxis (Chemie) 26, 294 (1977), 26, 328 (1977), 27, 45 (1978), 27, 188 (1978), 27, 202 (1978)

MOORE, W.J. und HUMMEL, D.O. Physikalische Chemie. Berlin 1973

MORRISON, R.T. und BOYD, R.N. Organic Chemistry. Boston 1966

MÜLLER, E. Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL). Bd. I/1. Allgemeine Laboratoriumspraxis. Stuttgart 1958

PIMENTEL, G.C. (Hg.). Chemistry - An Experimental Science. San Francisco 1968

PLUMB, R.C. J. Chem. Educ. 50, 212 (1973)

RAFFLENBEUL, L. Chem. Exp. Didakt. 3, 9 (1977)

RANDERATH, K. Dünnschichtchromatographie. Weinheim 1962

RÖMPP, H. Chemie Lexikon. Stuttgart 1966

RUSKE, W. Einführung in die organische Chemie. Weinheim 1970

SCHÄFER, K. Physikalische Chemie - Ein Vorlesungskurs. Berlin 1964

SCHILDKNECHT, H. Zonenschmelzverfahren. In FOERST, W. (Hg.). Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Bd. 2/1, 185 ff. München und Berlin 1961

SCHLAGHECK, K. Die Anwendung der Infrarotspektroskopie im chemischen Praktikum für Lehramtskandidaten. Examensarbeit für die erste Staatsprüfung für das Lehramt an der Grund- und Hauptschule. Bochum 1976

SCHMIDKUNZ, H., BÜTTNER, D. und KUNTZSCH, W. Chemisches Praktikum IV. Praktikumsscriptum. Dortmund 1977

SCHMIDKUNZ, H. und LINDEMANN, H. Das Forschend-entwickelnde Unterrichtsverfahren. München 1976

SCHMIEL, M. Einführung in Fachdidaktisches Denken. München 1978

SCHWABE, K. Physikalische Chemie. Bd. 1. Berlin 1975

SIGWART, K. Destillieren und Rektifizieren. in MÜLLER, E. (Hg.). Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL). Bd. I/1, 781 ff. Stuttgart 1958

WEAST, R. C. (Hg.). Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland 1973 - 1974

WEISSMANTEL, C. u.a. (Hgg.). Atom - Struktur der Materie. Leipzig Leipzig 1970

WEYGAND, C. und HILGETAG, G. Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig 1970

WIEDERHOLT, E. und ENGLER, R. Chem. Exp. Didakt. 3, 15 (1977)

DEN PRAKTIKANTEN EMPFOHLENE LITERATUR

AUTORENKOLLEKTIV. Organikum. Berlin 1972

BERGMANN, H. und TRIEGLAFF, K. Physikalische Chemie - Wissensspeicher. Leipzig 1975

BRDIČKA, R. Grundlagen der physikalischen Chemie. Berlin 1977

EUCKEN, A. und SUHRMANN, R. Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Leipzig 1968

KEMPTER, G. (Hg.). Ein Autorenkollektiv. Chemie für Lehrer. Bd. 3. Physikalisch-chemisches Grundpraktikum. Berlin 1973

MORRISON, R.T. und BOYD, R.N. Organic Chemistry. Boston 1966

NÄSER, K.-H. Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. Leipzig 1971

WILLIAMS, D.H. und FLEMING, I. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Stuttgart 1971

LEBENSLAUF

Geburtsdatum	:	10.11.1950
Geburtsort	:	Merseburg/Saale
Eltern	:	Eheleute Ingeburg und Gerhard Kuntzsch
Eheschließung	:	12.10.1973
Ehefrau	:	Barbara Kuntzsch, geb. Molke
Schulbildung	:	Grundschule 1957 - 1961 Gymnasium 1961 - 1969 Reifeprüfung am Albert-Schweitzer-Gymnasium Marl 6.6.1969
Wehrdienst	:	1.7.1969 - 30.9.1971
Studium und wissenschaftlicher Werdegang	:	Studium der Fächer Chemie und Biochemie für das Lehramt am Gymnasium an der Ruhr-Universität Bochum WS 1971/72 - WS 1975/76 Zwischenprüfung in Chemie 8.11.1973 Erste philologische Staatsprüfung im Fach Chemie am 16.1.1976 Promotionsstudium an der Pädagogischen Hochschule Ruhr in Dortmund SS 1976 - WS 1976/77 Verwalter der Stelle eines Wissenschaftlichen Assistenten an der Pädagogischen Hochschule Ruhr 1.10.1976 - 7.10.1979 Ernennung zum Wissenschaftlichen Assistenten am 8.10.1979

Dortmund, 6.11.1979

Dolf Kuntzsch

Koffler-Druck · Schwanenstraße 30 · 4600 Dortmund 1 · Ruf 52 30 34